

CONSTRUCTION D'UN MICROSCOPE À EFFET TUNNEL À BASSE TEMPÉRATURE ET ÉTUDES D'IMPURETÉS MAGNÉTIQUES EN SURFACES

THÈSE N° 3276 (2005)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

Institut de physique des nanostructures

SECTION DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Laurent CLAUDE

ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire des Bois (JU)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H. Brune, directeur de thèse
Dr C. Carbone, rapporteur
Dr G. Renaud, rapporteur
Prof. W.-D. Schneider, rapporteur

Lausanne, EPFL
2005

Abstract

This thesis reports on the design and construction of a novel experimental setup for the study of surface magnetic systems. This setup consists of a scanning tunneling microscope (STM) designed for ultra high vacuum (UHV) operating at $T \lesssim 1$ K and strong magnetic fields (0 - 8.5 T)

Such extreme experimental conditions have influenced the choice of the construction materials and components as well as the general design principles. This work comprises the design, realization and first tests of the STM, cryostat, damping system, sample preparation UHV chambers and transfer system.

In parallel to this new setup realization, we have investigated the magnetic properties of dilute transition metal impurities deposited on non-magnetic metal surfaces. Measurements of those systems were performed with x-ray magnetic circular dichroism (XMCD). We have started by addressing the host electronic density effect on magnetic properties of the impurities. In order to make contact with the Friedel [1] and Anderson [2] models, $3d$ impurities (Fe and Ni) were deposited on alkali metal substrates (K, Na et Li) whose electronic structure is close to the Fermi electron gas. The gradual increase of the host electronic density with decreasing atomic weight going from K to Li allow us to study the effects of $s - d$ electron hybridization on the magnitude magnetic moment of the impurity. In particular, we show that the magnetic moment of Fe is strongly reduced in going from K to Li, while the Ni moment disappears on Na and Li. The XMCD data also show that the orbital magnetic moment is atomic-like on K, but compared to the spin moment, significantly reduces as the substrate electron density increases.

Finally, we report on a variable temperature STM study of the nucleation and growth processes of Pd/Pt(111). The experimental results are analyzed on the basis of mean field theory applied to surface diffusion processes and solved by numerical integration. This study allows us to highlight the different atomistic processes that contribute to the nucleation and growth of a prototype epitaxial system.

Version abrégée

Cette thèse porte sur le développement et la réalisation d'un nouveau dispositif expérimental conçu pour effectuer des mesures sur des systèmes magnétiques de surface. Ce dispositif permet la préparation d'échantillons métalliques ainsi que leur mesure à l'aide d'un microscope à balayage à effet tunnel (STM) dans un environnement à ultra haut vide (UHV), à très basse température ($T \simeq 1$ K) et sous un champ magnétique intense (8.5 T). Le dispositif a conduit à la conception de plusieurs éléments, à savoir, un système d'enceintes UHV, un STM, un cryostat à ^3He , un système d'amortissement des vibrations mécaniques et un système de transfert des échantillons. Les conditions expérimentales extrêmes ont guidés le choix des matériaux de construction ainsi que la géométrie du système. Dans ce document, on présente la conception et la réalisation de ce nouveau dispositif ainsi que les premiers tests réalisés sur les divers composants (STM, enceintes UHV, cryostat et aimants supraconducteurs).

Parallèlement à la réalisation de ce nouveau dispositif, on a investigué les propriétés magnétiques d'impuretés de métaux de transition diluées sur des surfaces métalliques non-magnétiques. L'observation de ces propriétés est réalisée à l'aide du dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD). Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'effet de la densité électronique de l'hôte sur les propriétés magnétiques de l'impureté. Afin de se rapprocher de la situation décrite par Friedel [1] et Anderson [2], des impuretés de type $3d$ (Fe et Ni) sont déposées sur des métaux alcalins (K, Na et Li) dont la structure électronique est proche de celle d'un gaz d'électrons libres. L'observation a permis de déterminer, dans certains cas, l'état de valence des impuretés observées, ainsi que sous certaines restrictions leur moment magnétique orbital et leur moment magnétique de spin. L'augmentation graduelle de la densité électronique des hôtes permet de déterminer les effets de celle-ci sur les propriétés magnétiques des impuretés. L'étude montre que le moment magnétique des impuretés diminue avec l'augmentation de la densité électronique du substrat. Le moment orbital des impuretés suit, de façon plus prononcée, la même tendance.

Dans un second temps, on s'est penché sur l'effet de la symétrie de la surface sur l'état magnétique de l'impureté $3d$. Pour cette étude, on a choisi comme métal de transition le Co et comme substrat des surfaces de Pd(111), Pd(110) et Pd(100). L'étude rapporte les effets de la symétrie du substrat sur l'intensité du moment magnétique de l'impureté et sur son anisotropie magnétocristalline et relève une dépendance très marquée en fonction de l'orientation du substrat.

Finalement, on s'est intéressé au processus de nucléation et de croissance du Pd/Pt(111). Les observations ont été faites à l'aide d'un STM à température variable. Un programme de résolution numérique de la théorie de champ moyen de nucléations a été réalisé. Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de ce programme, ce qui a permis de mettre en évidence différents processus élémentaires de diffusion participant à la nucléation et à la croissance du Pd/Pt(111).

Table des matières

Abstract	i
Version abrégée	iii
Introduction	1
1 Conception & réalisation d'un microscope à effet tunnel	5
1.1 Microscopie à effet tunnel	6
1.1.1 Modélisation du courant tunnel	8
1.1.2 Images à courant constant	10
1.1.3 Spectroscopie à effet tunnel	11
1.1.4 Microscopie à effet tunnel polarisée en spin	12
1.2 Spécifications du dispositif expérimental	14
1.3 Enceintes UHV	15
1.4 Isolation mécanique	18
1.5 Cryostat à ^3He	23
1.5.1 Procédure de refroidissement	27
1.6 Système de transfert & porte échantillon	28
1.7 Microscope à balayage à effet tunnel à basse température	31
1.7.1 Contraintes et matériaux	31
1.7.2 Conception & réalisation de la tête du microscope	31
1.7.3 Mouvements macroscopiques x , y et z	36
1.7.4 Mouvement de balayage et de contrôle	39
1.7.5 Caractérisation du microscope	41
1.7.6 Câblage électrique	44
1.7.7 Matériaux	47
1.8 Mise en œuvre du dispositif expérimental	49
1.8.1 Mouvements macroscopiques x , y et z	49
1.8.2 Modes propres du microscope	51
2 Impuretés de Fe et de Ni sur le K, Na, Li et Cu(100)	55
2.1 Impuretés magnétiques	56
2.1.1 Magnétisme atomique	57
2.1.2 Modèle d'Anderson	58
2.2 Spectroscopie par absorption de rayons X polarisés circulairement	61

2.2.1	Absorption des rayons X	61
2.2.2	Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X	62
2.3	Dispositif expérimental	66
2.4	Impuretés de Fe & Ni sur des métaux alcalins et Cu(100)	67
2.4.1	Etats de valence du Fe et du Ni	68
2.4.2	Elargissement du spectre XAS en fonction de la densité électronique du substrat	72
2.4.3	Propriétés magnétiques	74
3	Impuretés de Co sur le Pd(111), Pd(110) et Pd(100)	79
3.1	Méthode expérimentale	80
3.2	Moment magnétique des impuretés de Co	84
3.3	Anisotropie magnétocristalline	86
4	Diffusion, germination et mûrissement de Pd/Pt(111)	91
4.1	Thermodynamique & cinétique de la croissance	92
4.1.1	Approche thermodynamique	92
4.1.2	Processus atomiques	94
4.1.3	Nucléation, croissance et coalescence	95
4.1.4	Théorie du champ moyen	97
4.2	Système Expérimental	98
4.3	Préparation de l'échantillon	98
4.4	Etude de nucléation en fonction de la température de dépôt	99
4.4.1	Développement des équations de taux au dimères et tri- mères	103
4.4.2	Vérification du système d'équations de taux	105
4.4.3	Pd/Pt(111)	107
	Conclusions et Perspectives	117
	Annexes	123
A	Résolution numérique des équations de taux	125
B	Galerie photos	131
	Bibliographie	142
	Remerciements	143
	Curriculum vitæ	145

Introduction

La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans. On y connaissait déjà les forces attractives entre la magnétite et le fer. Au XI^e et XII^e siècle, on retrouve les aimants dans les boussoles servant d'aide à la navigation. Les premiers traités relevant du magnétisme et de ses applications sont publiés vers 1600. Il faut attendre la fin du XVIII^e siècle afin d'obtenir, grâce à Coulomb et Poisson, les bases d'une théorie magnétique.

Durant le XIX^e siècle, la connaissance du magnétisme se précise, notamment par le biais de la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell. Mais aussi par la découverte des phénomènes de para-, dia- et ferro-magnétisme par Curie. Le début du XX^e siècle voit naître la théorie de Langevin sur le dia- et para-magnétisme atomique et celle de Weiss sur le ferromagnétisme. Les applications magnétiques se développent suite à l'essor de l'électrotechnique et dans la première moitié du XX^e siècle, Van Vleck établit la théorie quantique du dia- et para-magnétisme. Heisenberg découvre que le ferromagnétisme prend sa source dans les échanges électroniques inter-atomiques et Dirac détermine le moment magnétique intrinsèque de l'électron. La structure des parois séparant des domaines magnétiques est décrite par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme sont établies par Néel.

La compréhension du magnétisme a fait une avancée remarquable durant le XX^e siècle, en particulier dans le domaine atomique où les règles de Hund permettent de décrire l'état magnétique d'un atome en phase gazeuse. Dans le cas des solides cristallins, la théorie des bandes électroniques permet la compréhension des phénomènes comme le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le paramagnétisme, etc. En revanche, la connaissance des systèmes de taille intermédiaire entre l'atome et l'objet macroscopique (comme par exemple : les couches minces, multicouches, nanostructures, les systèmes dilués, etc), est encore lacunaire. Ces systèmes possèdent des propriétés magnétiques remarquables, à l'instar des multicouches dont la magnétorésistance géante est à l'origine de la miniaturisation des dispositifs d'enregistrement magnétique. Les particules de taille nanométrique présentent aussi des propriétés remarquables, notamment, un moment magnétique dont l'intensité est à mi-chemin de celle des atomes et des solides. Leur anisotropie

magnétocristalline, responsable de la stabilité et de l'orientation de l'aimantation, est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle observée dans les solides. Cet effet, en particulier, revêt une importance cruciale dans le développement et la fabrication de nouveaux dispositifs tels que des capteurs ou des systèmes d'enregistrement magnétiques.

D'une manière générale, les propriétés de ces petites particules sont étroitement liées à leur faible coordination et elles offrent ainsi, à travers leur forme, taille et composition, un moyen sans précédent de contrôler leurs remarquables propriétés. Les interactions donnant lieu à ces propriétés s'étendent sur quelques distances atomiques et nécessitent ainsi, afin d'étudier ces systèmes avec des outils d'investigation d'une résolution sub-atomique.

Deux techniques expérimentales se prêtent particulièrement bien à l'étude de tels systèmes. Il s'agit, d'une part, de la microscopie à balayage à effet tunnel (STM) qui permet de caractériser à une échelle sub-atomique la forme et l'état électronique de ces nanostructures. De récentes avancées ont montré qu'il est possible de joindre à cette technique une sensibilité magnétique, rendant ainsi cet outil d'investigation indispensable à la caractérisation de nanostructures magnétiques. D'autre part, le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X permet de déterminer la configuration électronique et magnétique, avec une sensibilité chimique, de systèmes extrêmement dilués (comme par exemple des atomes isolés déposés sur une surface).

Conjointement à l'étude de ces nanostructures, il s'agit aussi de développer les moyens permettant leur élaboration. Dans ce but, deux approches sont possibles. On peut, premièrement, structurer la matière à l'aide d'outils, à l'instar de la technique STM qui permet de manipuler et d'assembler les atomes un à un ou des techniques de lithographie permettant de structurer la matière. Deuxièmement, on peut laisser les forces naturelles à l'œuvre et en contrôlant les conditions externes du système (par exemple : la température) diriger son évolution et par suite sa taille, sa forme et sa disposition. La première approche, en particulier la lithographie, est à l'origine de l'essor considérable de la production de semi-conducteurs, mais elle ne permet pas encore, à l'inverse de la seconde approche, d'arranger à grande échelle des systèmes composés de quelques atomes.

Ce travail présente le développement et la réalisation d'un dispositif expérimental de microscopie à balayage à effet tunnel (STM) permettant l'élaboration et l'étude, à très basse température et champ magnétique élevé, de nanostructures magnétiques.

Parallèlement au développement du dispositif expérimental représentant la majeure partie de ce projet, on a étudié les propriétés magnétiques d'impuretés de métaux de transition déposées sur des surfaces métalliques non-magnétiques. Ces systèmes ont été étudiés à l'aide du dichroïsme magnétique circulaire de rayons X. Cette mesure complémentaire à la technique STM permet de déterminer sous certaines conditions l'état électronique et ma-

gnétique de l'impureté. Dans cette étude, on s'est intéressé à l'effet de la densité électronique du substrat sur l'état magnétique de l'impureté, ainsi qu'à l'effet de la symétrie de la surface sur l'état magnétique de l'impureté.

La dernière partie de ce projet vise à déterminer et à contrôler les processus conduisant à la formation d'îlots de Pd sur une surface de Pt(111). Le Pd est non-magnétique sous forme gazeuse. Cependant, il présente une grande susceptibilité magnétique et devrait montrer un grand moment magnétique lorsqu'il est adsorbé sur des petits systèmes magnétiques.

Le **chapitre 1** introduit la technique de microscopie à effet tunnel à balayage (STM), et les mesures de propriétés magnétiques à l'aide d'un STM polarisé en spin (SP-STM). Le chapitre se poursuit avec la présentation de la conception d'un nouveau dispositif expérimental permettant la préparation et la mesure d'échantillons à très basse température ($T < 1$ K) sous un champ magnétique élevé ($B \simeq 8.5$ T) à l'aide d'un STM. Les différents éléments, à savoir un système d'enceinte UHV, un cryostat à hélium liquide, un système d'aimants supraconducteurs et un STM, constituant le dispositif expérimental sont présentés et les différents choix techniques y sont discutés. La fin du chapitre présente une caractérisation du STM et des performances des différents composants du dispositif expérimental.

Le **chapitre 2** débute avec une introduction à l'hamiltonien atomique et aux règles de Hund. La suite introduit le modèle d'Anderson qui considère une interaction entre un état d et un gaz d'électrons libres. Il continue avec une présentation des techniques d'absorption de rayons X (XAS) et du dichroïsme magnétique circulaire de rayons X. On étudie ensuite les propriétés magnétiques et électroniques d'impuretés de métaux de transition $3d$ (Fe et Ni) sur des métaux alcalins (K, Na et Li) et du Cu(100). Les résultats des mesures XMCD sont analysés à l'aide des règles de somme.

Au **chapitre 3**, à l'instar du chapitre précédent, on utilise la même technique d'investigation (XMCD) afin d'étudier les propriétés magnétiques et électroniques d'impuretés de Co déposées sur des surfaces cristallines de Pd. On s'intéresse, en particulier, aux corrélations qui peuvent exister entre la symétrie du substrat et les propriétés magnétiques des impuretés de Co.

Le dernier chapitre présente une étude de nucléation et de mûrissement du Pd sur une surface atomique de Pt(111). Cette étude vise à fournir les paramètres clés permettant l'élaboration de nanostructures de Pd sur le Pt(111). Ainsi le **chapitre 4** débute avec une présentation de la dynamique de la croissance à la surface. Ensuite, un modèle théorique basé sur une approximation de champ moyen est présenté. Les mesures de densités d'îlots stables en fonction de la température sont présentées et analysées à l'aide de ce modèle.

1. Conception & réalisation d'un microscope à balayage à effet tunnel à basse température et champ magnétique élevé

L'étude de structures à l'échelle atomique est actuellement le centre d'intérêt d'intenses recherches. Elles visent à obtenir une compréhension complète des phénomènes magnétiques à l'échelle atomique et ainsi à permettre le développement de nouveaux dispositifs. Ces investigations vont de l'étude des phénomènes de diffusion des électrons par des impuretés magnétiques adsorbées sur des surfaces métalliques [3], en passant par l'étude de nanostructures magnétiques [4], jusqu'à l'étude des phénomènes de transport dépendant du spin [5] dans les matériaux magnétiques multi-couches. Les propriétés magnétiques de telles structures sont directement corrélées à leur morphologie, leur structure électronique et magnétique. La portée des interactions de tels phénomènes est typiquement de quelques distances atomiques.

La plupart des techniques de mesure du magnétisme, telle que la microscopie par force atomique magnétique, la microscopie à balayage d'électron polarisé en spin, le dichroïsme magnétique dans la gamme des rayons X [6], ont une résolution spatiale limitée entre 10 et 100 nm. Ces techniques offrent un bon accès aux grandeurs moyennes des propriétés magnétiques de ces nanostructures. Les récents progrès obtenus en microscopie à balayage à effet tunnel (STM) donnent accès aux propriétés physiques des solides avec une résolution subatomique. Toutefois, les mesures courantes obtenues par STM ne contiennent pas d'information sur la polarisation en spin des électrons participant au courant tunnel. Cependant, de récentes études montrent qu'il est possible d'associer une sensibilité magnétique à la mesure STM en utilisant des pointes ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques [7, 8, 9]. D'autres études [10, 11] indiquent qu'une mesure quantitative du magnétisme est possible en utilisant une pointe supraconductrice (SC) et la réflexion Andreev lors d'un contact entre la pointe SC et un matériau ferromagnétique. La résolution à l'échelle atomique de mesures STM et de spectroscopie par effet

tunnel (STS) combinée à une sensibilité au spin, permet l'étude des phénomènes magnétiques et de transport avec une précision spatiale sans précédent et ouvre de fascinantes possibilités afin de relier les propriétés structurales, électroniques et de transport avec les propriétés magnétiques.

Le chapitre suivant présente le développement et la réalisation d'un STM fonctionnant à basse température (< 1 K), sous des champs magnétiques intenses (~ 8.5 T), du système d'enceinte à ultra haut vide (UHV) et du système d'amortissement nécessaire à l'exploitation d'un tel instrument et d'un système de transfert de l'échantillon. Le dispositif inclut des outils de croissance épitaxiale. Le STM est fixé sur un cryostat à condensation d' ^3He équipé d'aimants supraconducteurs produisant un champ magnétique de 8 Tesla. Ce chapitre présente également les grandeurs caractéristiques des mesures STM, les contraintes qui en découlent et les solutions retenues et mises en oeuvre pour la réalisation du système.

1.1 Microscopie à effet tunnel

L'effet tunnel découle de la dualité onde-corpuscule énoncée par De Broglie. On observe cet effet lorsqu'une particule, dont l'énergie totale est inférieure à celle d'une barrière de potentiel, doit traverser cette barrière de potentiel. La traversée par effet tunnel de la barrière (que la mécanique classique interdit) a lieu si l'extension de la fonction d'onde Ψ associée à la particule est comparable à celle de la barrière. Dans ce cas, la particule a une probabilité non-nulle de se retrouver de l'autre côté de la barrière de potentiel. Dès le début des années soixante, l'emploi de l'effet tunnel s'est répandu pour l'étude des propriétés électroniques de jonctions [12]. Au début des années huitante, Binnig et Rohrer mettent en oeuvre le premier microscope à effet tunnel [13, 14] et obtiennent à l'aide de leur STM la première image à résolution à l'échelle atomique d'une surface de Si [15]. Le STM ouvre une nouvelle approche des phénomènes de surface, offrant ainsi la possibilité de les caractériser à la fois sous l'aspect topographique et électronique avec une très haute résolution spatiale.

La figure (1.1) illustre le schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. Une pointe métallique effilée (typiquement de l'ordre de 5 à 10 Å) est approchée de la surface conductrice d'un échantillon. Dans ce cas, la barrière de potentiel est constituée par l'espace vide existant entre la pointe et la surface mesurée.

Ainsi, en appliquant une différence de tension entre la pointe et l'échantillon, un courant $I(V)$ s'instaure entre les deux électrodes. La direction du courant dépend du signe de la tension V appliquée. La probabilité de traverser la barrière de potentiel décroît exponentiellement avec la hauteur de la barrière. Ainsi ce sont les électrons proche du niveau de Fermi de l'électrode négative, dans le cas où une tension négative est appliqué sur l'échantillon,

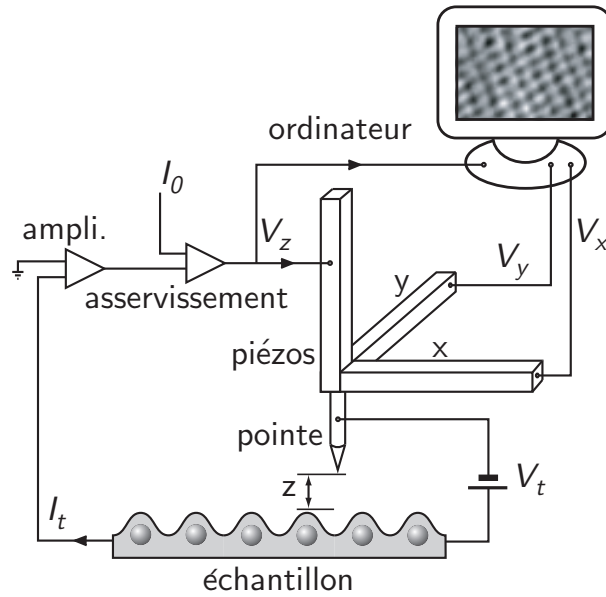


Fig. 1.1: Schéma de principe d'un STM

qui contribuent majoritairement au courant tunnel (c.f. fig. (1.2)).

Le déplacement de la pointe est contrôlé grâce aux piézo-céramiques x , y et z qui se déforment sous l'effet des tensions V_x , V_y et V_z . Les tensions V_x et V_y contrôlent le déplacement de la pointe parallèlement à la surface tandis que le système de contrôle ajuste la tension V_z de façon à maintenir le courant tunnel constant. Pendant le balayage, on enregistre la tension V_z commandant le déplacement de la pointe selon la direction z en fonction des tensions V_x et V_y qui contrôlent le mouvement de balayage. On obtient ainsi une surface $V_z(V_x, V_y)$. En utilisant la linéarité des piézo-céramiques (dont le déplacement est proportionnel à la tension appliquée) on obtient la surface $z(x, y)$ qui représente la trajectoire de la pointe à la surface de l'échantillon. Une mesure STM typique se présente sous la forme d'un graphe xy où $z(x, y)$ est représenté en niveau de gris.

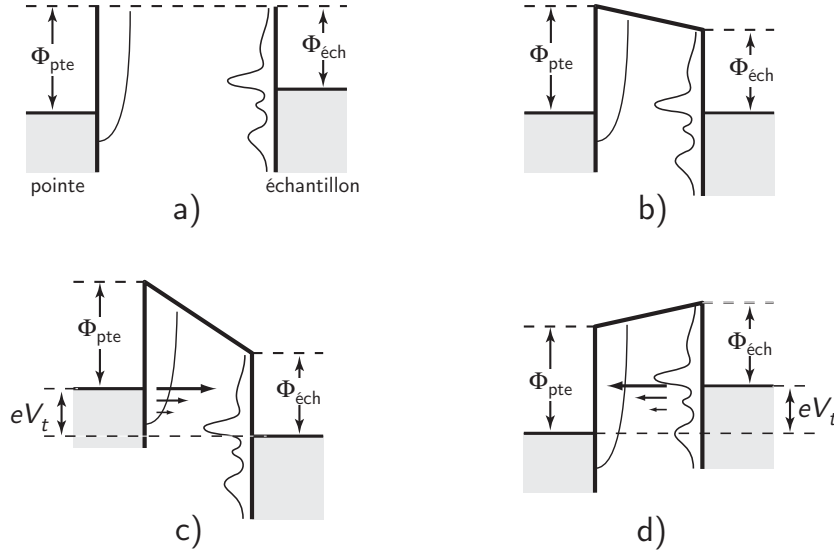


Fig. 1.2: Diagramme d'énergie de la pointe et de l'échantillon : a) Lorsque la distance les séparant est grande (comparée à l'extension des fonctions d'ondes) ; b) Lorsque la distance les séparant est petite, sans tension de polarisation, les niveaux de Fermi s'équilibrent ; c) En appliquant une tension positive sur l'échantillon, les électrons passent de la pointe vers l'échantillon ; d) En inversant le signe de la tension, le sens du courant change.

La réalisation d'un microscope à effet tunnel nécessite les éléments suivants :

- Un système d'amortissement des vibrations permettant de filtrer et d'amortir les vibrations de l'environnement.
- Un système d'approche contrôlée de la pointe vers l'échantillon (avant la mesure, pour le transfert de l'échantillon, la pointe est reculée d'environ 1 cm, pour la mesure, la pointe est approchée à quelques dixièmes de nanomètres de la surface).
- Un dispositif de balayage de la pointe à la surface de l'échantillon.
- Un système de contrôle de la pointe et d'acquisition des mesures.
- Un dispositif d'affichage et de traitement des mesures.
- Un système de contrôle des conditions de mesures (température, champ magnétique, ...)

1.1.1 Modélisation du courant tunnel

Une description détaillée du courant tunnel d'un STM nécessite la connaissance du potentiel électronique dans la région entre la pointe du STM et l'échantillon, des états électroniques de la pointe, et de l'échantillon et de

l'extension des fonctions d'ondes électroniques dans le vide. Les principales théories estimant le courant tunnel se basent sur un traitement perturbatif de l'hamiltonien de transfert des états de la pointe et de l'échantillon. Ce formalisme fut introduit par Bardeen [16] afin de calculer le courant tunnel à travers des jonctions tunnels. Dans cette approche, le courant tunnel est dû au faible recouvrement des orbitales électroniques de la pointe (Ψ_μ) et de l'échantillon (Ψ_ν), l'interaction entre la pointe et l'échantillon est négligée [17] :

$$I(V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |T_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - eV, E_\nu) \left[f(E_\mu - eV, T) - f(E_\nu, T) \right] \quad (1.1)$$

La somme se fait sur tous les états non perturbés de la pointe et de l'échantillon, respectivement Ψ_μ et Ψ_ν . Les valeurs propres E_μ et E_ν sont données relativement au niveau de Fermi. La distribution de Fermi-Dirac f donne l'occupation électronique en fonction de l'énergie E , de la température T et assure que l'effet tunnel se passe d'un état occupé vers un état inoccupé. V est la tension de polarisation du courant tunnel. La fonction δ implique que l'effet tunnel est élastique. Les éléments de matrice $T_{\mu,\nu}$ sont donnés par :

$$T_{\mu,\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} d\mathbf{S} (\Psi_\nu^* \nabla \Psi_\mu - \Psi_\mu \nabla \Psi_\nu^*). \quad (1.2)$$

Les éléments de matrice sont évalués avec les fonctions d'ondes non perturbées de la pointe (Ψ_μ) et de l'échantillon (Ψ_ν) sur une surface S_0 qui s'étend dans la région séparant la pointe de l'échantillon. Ils dépendent approximativement de manière exponentielle de la distance s entre les deux électrodes ainsi que de la composante parallèle $p_{||}$ à la surface de l'impulsion de l'électron. Remarquons que plus $p_{||}$ est élevé, moins l'énergie du déplacement perpendiculaire à la surface est importante. De ce fait, la fonction d'onde décroît rapidement dans le vide entre la pointe et l'échantillon. Ainsi parmi les électrons de même d'énergie E , ceux dont la composante $p_{||}$ est faible, ont une plus grande probabilité de participer à l'effet tunnel. En analysant qualitativement l'équation (1.1), Hörmander a montré que la dérivée dI/dV du courant tunnel [18] est reliée à la densité locale d'états (LDOS) inoccupés de l'échantillon pour $eV \gg \hbar\sqrt{2\Phi_{\text{pte}}}/(s\sqrt{m_e})$ et à la densité locale d'états de la pointe pour $eV \ll \hbar\sqrt{2\Phi_{\text{pte}}}/(s\sqrt{m_e})$, où Φ_{pte} est le travail de sortie des électrons de la pointe, et s est la distance entre la pointe et l'échantillon. Ainsi dI/dV est une mesure de la LDOS proche du niveau de Fermi. Dépasser ces estimations qualitatives requiert une bonne approximation des éléments de matrice $T_{\mu,\nu}$ et une formulation des fonctions d'ondes de la pointe et de l'échantillon. Tersoff et Hamann [19] ont assimilé les orbitales de conduction de la pointe à des orbitales de type s . Ainsi, le courant tunnel

devient [20, 21] :

$$I(V, T, x, y, s) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{\text{éch}}(E, x, y, s) \rho_{\text{pte}}(E - eV) \times \mathcal{T}(E, V, s) [f(E - eV, T) - f(E, T)] \quad (1.3)$$

ρ_{pte} est la densité d'état (*DOS*) de la pointe, x et y caractérisent la position latérale de la pointe relativement à l'échantillon et s est la distance entre la pointe et l'échantillon. $\rho_{\text{éch}}$ est la LDOS à la surface de l'échantillon. Le facteur de transmission $\mathcal{T}(E, V, s)$ s'exprime généralement par :

$$\mathcal{T}(E, V, s) = \exp \left(-2s \sqrt{\frac{m_e}{\hbar^2}} \sqrt{\Phi_{\text{éch}} + \Phi_{\text{pte}} - 2E + eV} \right) \quad (1.4)$$

Remarquons que $\mathcal{T}(E, V, s)$ ne dépend pas de p_{\parallel} au contraire de $T_{\mu, \nu}$. Bien que les équations (1.3) et (1.4) soient une simplification drastique du problème de départ, elles permettent une estimation du courant tunnel. Ainsi pour de faibles tensions tunnel, en négligeant la dépendance du facteur de transmission (1.4) par rapport à l'énergie, on trouve l'expression suivante du courant tunnel :

$$I(V, T, x, y, s) \propto e^{-2s \sqrt{\frac{2m_e \bar{\Phi}}{\hbar^2}}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{\text{éch}}(E, x, y) \rho_{\text{pte}}(E - eV) g(E, V, T) \quad (1.5)$$

Avec $\bar{\Phi} = \frac{\Phi_{\text{éch}} + \Phi_{\text{pte}}}{2}$ et $g(E, V, T) = f(E - eV, T) - f(E, T)$. A basse température, les fonctions de Fermi de l'équation (1.5) s'approximent par des fonctions de Heaviside. L'expression du courant tunnel devient :

$$I(V, x, y, s) \propto e^{-2s \sqrt{\frac{2m_e \bar{\Phi}}{\hbar^2}}} \int_0^{eV} dE \rho_{\text{éch}}(E, x, y) \rho_{\text{pte}}(E - eV) \quad (1.6)$$

On introduit, à l'aide de cette simplification, deux modes de fonctionnement courant du STM : Le balayage à courant constant et la spectroscopie par effet tunnel [22].

1.1.2 Images à courant constant

Le courant tunnel, lors de la mesure à courant constant, est fixé à une valeur de consigne I_0 . La différence entre le signal mesuré et la consigne $\Delta I = I - I_0$ est appliqué via un système d'asservissement sur le piézo z (c.f.

fig. (1.1)) de telle manière que ΔI [23] soit minimisé lors du balayage de la surface par la pointe. Le signal appliqué sur le piézo z est enregistré et se décompose de la manière suivante :

$$z(x, y)|_{I,V} = s(x, y)|_{I,V_z} + t(x, y) \quad (1.7)$$

$t(x, y)$ caractérise la topologie de la surface et $s(x, y)|_{I,V}$ est la distance entre la pointe et l'échantillon. Idéalement $\Delta I = 0$. En partant de l'équation (1.6), $s(x, y)|_{I,V}$ devient :

$$\begin{aligned} s(x, y)|_{I_0,V} &\propto \frac{1}{2\sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}}} \ln \left(\frac{1}{I_0} \int_0^{eV} dE \rho_{\text{éch}}(E, x, y) + \rho_{\text{pte}}(E - eV) \right) \\ &\approx s_0 + \frac{1}{2\sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}}} \int_0^{eV} dE \rho_{\text{éch}}(E, x, y) \end{aligned} \quad (1.8)$$

De l'équation précédente (1.8), il ressort clairement que $z(x, y)|_{I,V}$ n'est pas une image directe de la topologie de l'échantillon mais une surface iso-densité de la LDOS de l'échantillon. Ainsi la mesure obtenue par le biais du STM ne contient pas seulement une information topologique mais aussi une information sur la structure électronique. Dans certain cas, $z(x, y)|_{I,V}$ reflète la topologie de la surface. Par exemple, la densité d'état de deux terrasses atomiques séparées par une marche mono-atomique est quasiment identique et on distinguera $z(x, y)|_{I,V}$ de la terrasse supérieure de $z(x, y)|_{I,V}$ de la terrasse inférieure. Dans ce cas la différence de hauteur entre les deux marches reflète la topologie.

1.1.3 Spectroscopie à effet tunnel

En spectroscopie à effet tunnel, on relève des courbes courant-tension (I/V) ou dI/dV à une position (x, y) et généralement à une distance s pré-définie à la surface de l'échantillon. Le STM permet une mesure extrêmement localisée. En effet, la dépendance exponentielle du facteur de transmission par rapport à la distance assure que l'effet tunnel se déroule entre l'apex de la pointe et le point le plus proche de la surface. On considère, dans la plage de tension d'intérêt, que la densité d'état de la pointe est constante relativement à celle de la surface $\rho_{\text{éch}}$. On obtient alors, en partant de l'équation (1.6) et des hypothèses précédentes, une expression de la dérivée du courant en fonction de la tension :

$$\frac{dI(V, x, y)}{dV} \propto \rho_{\text{éch}}(eV, x, y) \quad (1.9)$$

Le STM donne, sous certaines conditions $(-\hbar\sqrt{2\Phi_{\text{pte}}}/(es\sqrt{m_e}) \ll V \ll \hbar\sqrt{2\Phi_{\text{pte}}}/(es\sqrt{m_e}))$ une mesure de la densité locale d'état de la surface. Il

faut cependant porter une attention particulière aux conditions de mesures. En effet, pour de hautes densités de courant, des champs de contact élevés peuvent induire des artefacts de mesure. Le chauffage local de la pointe et de l'échantillon peut provoquer, lors d'un effet tunnel élastique, une augmentation de la température de 1 K [24]. Elle peut être négligée dans la plupart des cas. Cependant, le champ électrique peut avoir une influence sur les propriétés physiques [25, 26, 27]. Une manière d'estimer l'effet de ce champ est de répéter la mesure pour différentes distances entre la pointe et l'échantillon. Le STM et STS donnent un accès local aux propriétés de surfaces. L'avantage majeur du STM est la résolution à l'échelle atomique, une résolution supérieure aux mV des mesures spectroscopiques et un accès aux états électroniques en-dessus et au-dessous du niveau de Fermi. D'autre part la sensibilité du STM permet une mesure directe des impuretés de surface et des défauts du réseaux.

1.1.4 Microscopie à effet tunnel polarisée en spin

Des équations précédentes (1.6 et 1.9), il découle que le courant tunnel dépend de la densité d'état des électrodes de la pointe et de l'échantillon. Si les électrodes sont polarisées en spin, l'intensité du courant tunnel doit dépendre de l'orientation relative des axes de quantifications des deux électrodes. La figure (1.3) illustre cette situation. Dans cette représentation la bande spin up est décalée vers le bas relativement à la bande spin down. Il en résulte une polarisation au niveau de Fermi :

$$P_{\text{pte,éch}}(E_F) = \frac{\rho_{\text{pte,éch}}^{\uparrow}(E_F) - \rho_{\text{pte,éch}}^{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\text{pte,éch}}^{\uparrow}(E_F) + \rho_{\text{pte,éch}}^{\downarrow}(E_F)} \quad (1.10)$$

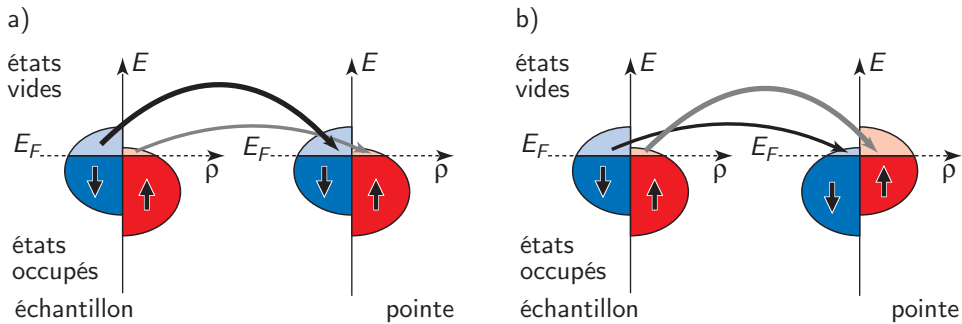


Fig. 1.3: Principe du courant tunnel polarisé en spin entre deux électrodes dont l'aimantation est parallèle a) et anti-parallèle b). Lors d'un processus tunnel élastique le spin de l'électron est conservé, un électron spin up d'un état occupée de l'échantillon ne peut seulement aller vers un état vide spin up de la pointe.

Le modèle suggère que les processus tunnel des électrons spin up et spin down peuvent être vus comme deux processus indépendants, *i.e.* il y a deux courants tunnels [28]. Dans la mesure où la tension tunnel V est faible, le courant tunnel est dominé par des processus élastiques et le spin est conservé durant un processus tunnel. Ainsi, il n'y a pas de mélange entre les bandes spin up et down. Sous ces considérations, la conductivité des électrons s'exprime :

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_{\text{pte},\text{éch}}^{\uparrow}(E_F) \rho_{\text{pte},\text{éch}}^{\uparrow}(E_F) + \rho_{\text{pte},\text{éch}}^{\downarrow}(E_F) \rho_{\text{pte},\text{éch}}^{\downarrow}(E_F) \quad (1.11)$$

En simplifiant au cas où l'une des bandes est complètement vide, la conductivité s'annule pour des électrodes dont l'aimantation est anti-parallèle et est non-nulle dans la situation parallèle. La conductivité dépend aussi de l'angle θ entre l'aimantation de la pointe et celle de l'échantillon.

Wortmann *et al* [29] ont généralisé l'équation (1.5) du courant tunnel au cas magnétique :

$$\begin{aligned} I(V, x, y, s, \theta) &= I_0(V, x, y, s) + I_P(V, x, y, s, \theta) \\ &\propto \rho_{\text{pte}} \tilde{\rho}_{\text{éch}}(V, x, y) + \mathbf{m}_{\text{pte}} \tilde{\mathbf{m}}_{\text{éch}}(V, x, y) \end{aligned} \quad (1.12)$$

où ρ_{pte} est la LDOS non polarisée en spin de la pointe, $\tilde{\rho}_{\text{éch}}$ est la LDOS intégrée par rapport à l'énergie de l'échantillon, \mathbf{m}_{pte} et $\tilde{\mathbf{m}}_{\text{éch}}$ sont les vecteurs correspondant de l'aimantation locale (intégrée relativement à l'énergie) de la DOS, et θ est l'angle entre l'aimantation de la pointe et celle de l'échantillon.

Lorsque que le SP-STM est utilisé en mode à *courant constant*, le courant tunnel mesuré contient deux composantes : une topographique (et électronique) et une magnétique. Certaines études [7, 30, 31, 32] montrent qu'il est possible de dissocier chacune de ces composantes et d'obtenir ainsi une résolution magnétique de l'échantillon. Cependant, d'une manière générale, il est difficile lors de mesure à courant constant de séparer la composante magnétique de la composante topographique. Afin de découpler I_0 de I_P , on peut utiliser le SP-STM en mode spectroscopique. La conductivité différentielle dI/dV est donnée par [29] :

$$\frac{dI(V, x, y)}{dV} \propto \rho_{\text{pte}} \rho_{\text{éch}}(E + eV, x, y) + \mathbf{m}_{\text{pte}} \mathbf{m}_{\text{éch}}(E + eV, x, y) \quad (1.13)$$

Entre ces deux modes (courant constant - spectroscopie), l'information magnétique n'est pas transmise de la même manière. Dans le mode spectroscopique, dI/dV est proportionnel à $\rho_{\text{éch}}$ et $\mathbf{m}_{\text{éch}}$ à l'énergie $E + eV$ (V est choisi de façon à maximiser le contraste de $\mathbf{m}_{\text{éch}}$ par rapport à $\rho_{\text{éch}}$). A contrario, dans le mode à courant constant, I est proportionnel à $\tilde{\rho}_{\text{éch}}$ et $\tilde{\mathbf{m}}_{\text{éch}}$ (qui sont des grandeurs intégrées en énergie) et I_0 augmente avec V alors que I_P reste constant. Ainsi le contraste magnétique en mode à courant constant est plus faible entre les différents domaines magnétiques du

fait que I_0 domine le courant tunnel. Pour améliorer le contraste à courant constant, on peut modifier dynamiquement à haute fréquence (en-dessus de la fréquence de coupure de la boucle d'asservissement) l'état magnétique de la pointe [33]. Le signal modulé est amplifié par une technique de *lock-in*. De l'équation (1.12) on tire que le signal magnétique s'exprime par :

$$\frac{dI}{dm_{\text{pte}}} \propto \tilde{m}_{\text{éch}} \quad (1.14)$$

De même, on peut moduler la tension tunnel à haute fréquence [34] (en-dessus de la fréquence de coupure de la boucle d'asservissement, l'amplitude de la modulation est faible comparée à la tension tunnel) lors d'une image à courant constant. Alors dI/dV transporte l'information magnétique tandis que l'intensité du courant tunnel transmet l'information relative à la topologie.

1.2 Spécifications du dispositif expérimental

Cette nouvelle expérience est réalisée dans le but d'étudier à haute résolution les propriétés morphologiques, électroniques et magnétiques de nanostructures (magnétiques) à l'aide d'un (SP-) STM. A température ambiante, certaines de ces propriétés peuvent disparaître sous l'effet de l'activation thermique. L'emploi de basse température est alors nécessaire pour extraire les différentes propriétés du système étudié. L'énergie d'un spin plongé dans un champ magnétique est donnée par $\mu_B B$, où μ_B est le magnéton de Bohr et B l'intensité du champ magnétique. L'énergie typique due à l'activation thermique est de l'ordre de $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi, à température ambiante et avec un champ magnétique de 8 Tesla (le champ produit par le système c.f. section 1.5), le rapport $\mu_B B/k_B T$ est de l'ordre du pourcent et l'énergie thermique est deux ordres de grandeur supérieure à l'énergie magnétique. Ainsi, le moment magnétique de l'électron fluctue à cause de l'agitation thermique et il est impossible d'observer les phénomènes les plus intenses liés à l'aimantation d'atomes ou de petits agrégats. Pour renverser le rapport $\mu_B B/k_B T$, on abaisse la température (le champ magnétique étant limité par les aimants). Pour 1 K, le rapport $\mu_B B/k_B T$ est d'environ 5 et il en résulte que l'ordre magnétique n'est plus perturbé par l'agitation thermique. Cette température nécessite l'emploi d'un cryostat à ^3He . On peut noter deux effets supplémentaires motivant l'emploi de basses températures. Premièrement, la distribution de Fermi s'approche d'une fonction de Heaviside et permet une mesure plus précise de la structure électronique (c.f. équ. (1.1)). Deuxièmement, le coefficient de dilation thermique diminue et limite ainsi les dérives thermiques que l'on peut observer lors d'une mesure à température ambiante renforçant ainsi la stabilité du microscope.

Le cahier des charges pour ce nouveau dispositif est le suivant :

1. Très basses températures (< 1 K).
2. Champs magnétiques élevés.
3. STM cryogénique à très grande stabilité avec un système de mouvement macroscopique latéral et un dispositif de changement/préparation de la pointe.
4. Dépôt *in situ* sur un échantillon propre.
5. Préparation de l'échantillon en UHV (nettoyage, croissance épitaxiale).
6. Transfert de l'échantillon entre la chambre de préparation et la chambre du STM sans casser le vide.

1.3 Enceintes UHV

Le système UHV a été conçu afin de permettre l'introduction, la préparation et l'analyse des échantillons de manière fonctionnelle. Le système UHV se compose de trois enceintes : une chambre de préparation, la chambre du STM et un sas. Les trois chambres peuvent être isolées et ont chacune leurs propres pompes. Le système permet la préparation d'échantillons métalliques et semi-conducteurs, la déposition de couches minces, la réalisation de nanostructures élaborées par croissance épitaxiale et la préparation de pointes pour le SP-STM. La figure (1.4) illustre les trois enceintes UHV (sans le cryostat) vue de dessus.

1 - Chambre de préparation : Elle permet le nettoyage, la préparation, le stockage et le transfert des échantillons et des pointes. Le chauffage, le refroidissement et le transfert (préparation-STM) de l'échantillon sont assurés par un manipulateur (c.f. section 1.6). Le nettoyage est réalisé à l'aide d'un bombardement ionique (sputtering à l'Ar). Le dépôt de différentes espèces atomiques est assuré par des sources de croissance épitaxiale par jet moléculaire (MBE) et un système Auger permet une analyse chimique. Deux vannes à tiroir séparent la chambre de préparation du sas et de la chambre du STM. Elles assurent d'une part le maintien de l'environnement UHV lorsque le sas est mis à l'air pour un changement de pointe/échantillon (vanne préparation-sas) et d'autre part, évitent que les gaz utilisés lors de la préparation ne se condensent sur le cryostat (vanne préparation-STM). Les flasques sont arrangées selon trois plans : un plan de préparation, un plan de transfert et d'analyse de l'échantillon ainsi qu'un plan de jauge. Le plan de préparation est le plus proche de la chambre du STM de manière à minimiser le temps de transfert entre la préparation et la chambre du STM. On y trouve un canon de sputtering et des sources MBE. Sur le deuxième plan sont placées les flasques assurant la communication avec le sas et permettant l'analyse Auger de l'échantillon. Sur le troisième

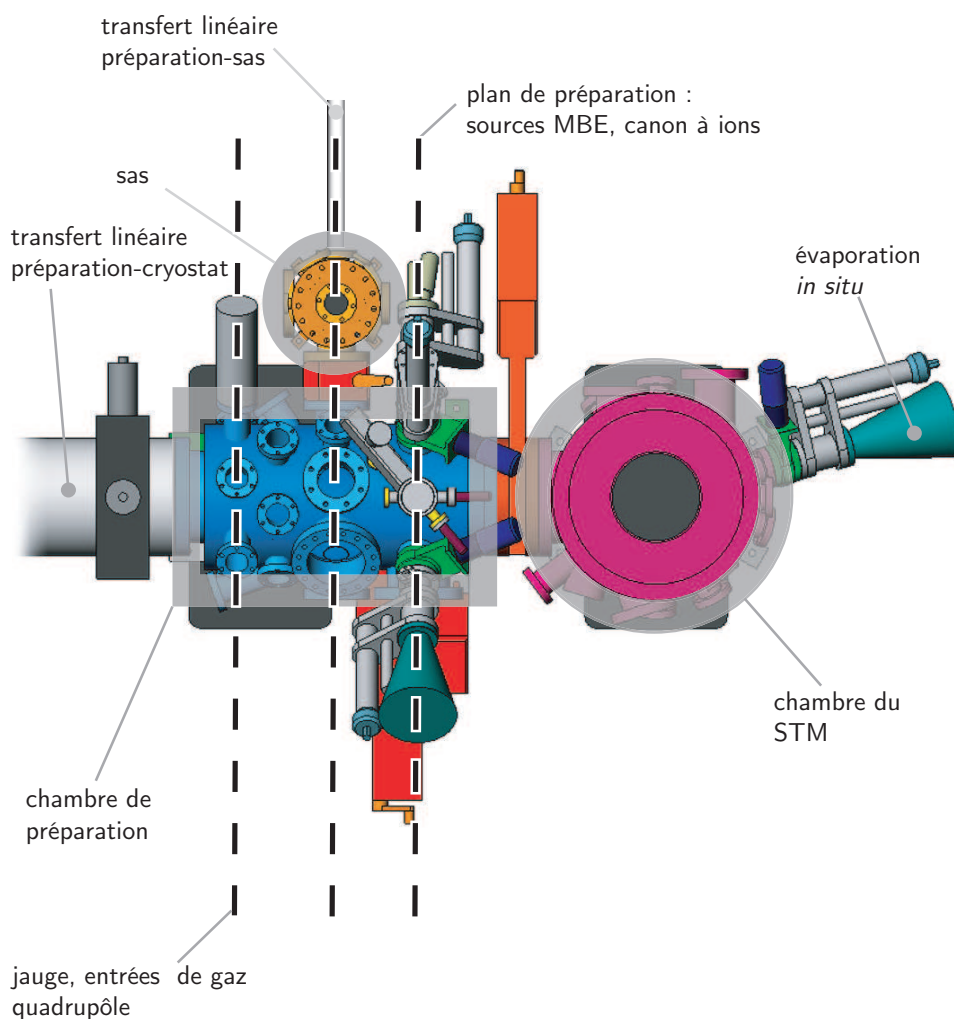


Fig. 1.4: Les enceintes UHV se divisent en trois parties, un sas, une chambre de préparation et une chambre pour le cryostat. Des vannes permettent d'isoler les chambres les unes des autres.

plan (le plus éloigné de la chambre du STM) sont réparties les flasques recevant les jauges, le quadropôle et les vannes micro-fuites (pour les gaz de préparations). Les pompes (ionique PI1 et turbo-moléculaire PT1) sont placées sur la partie inférieure de la chambre. Chaque source MBE est placée sur un translateur et une vanne permet de l'isoler de la chambre de préparation évitant ainsi la mise à l'air de la chambre lors d'opérations de maintenance sur les sources MBE (typiquement lors du remplacement des matériaux d'évaporation).

2 - Chambre du STM : Cette chambre reçoit le cryostat sur lequel est fixé le STM. Un système permet le dépôt par MBE *in situ*. La source est séparée de la chambre par une vanne et permet les opérations de manutention sans détruire l'environnement UHV. Un manipulateur assure la manipulation des écrans du cryostat lors du transfert de l'échantillon ou du dépôt par MBE. Enfin, diverses fenêtres permettent de contrôler le transfert de l'échantillon.

3 - Sas : Un manipulateur assure le transfert des échantillons et pointes entre l'intérieur et l'extérieur de l'environnement UHV sans détruire ce dernier. Il permet également la vidange des différentes lignes de gaz débouchant sur la chambre de préparation, ainsi que le pompage direct sur les sources MBE après leur maintenance afin de les amener dans des conditions UHV.

La figure (1.5) illustre le système UHV.

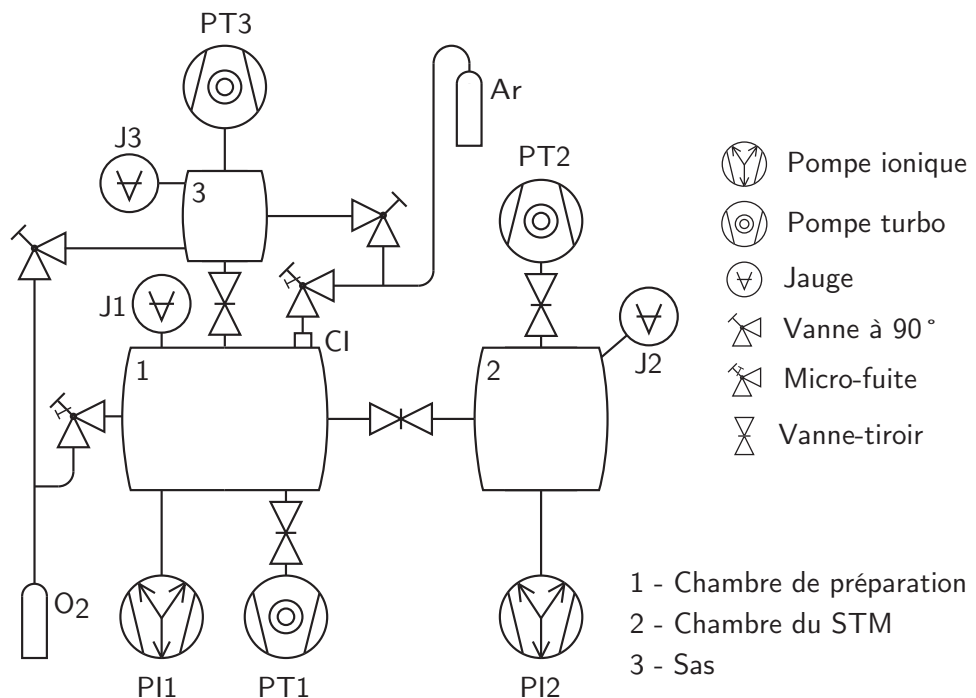


Fig. 1.5: Schéma UHV du montage expérimental

1.4 Isolation mécanique

Le courant tunnel (c.f. équ. (1.6)) dépend de manière exponentielle de la distance entre la pointe et l'échantillon. Dans des conditions de mesures classiques, une variation de 1 Å de cette distance provoque un changement du courant tunnel d'un ordre de grandeur. La stabilité mécanique du STM est donc un facteur essentiel à la précision des mesures effectuées. Typiquement, une mesure de la densité d'états électroniques nécessite une stabilité de la distance pointe-échantillon de l'ordre de 0.01 Å pour assurer une précision de l'ordre de 10% sur le courant tunnel.

Le bruit mécanique est essentiellement émis par deux sources : les vibrations structurelles du bâtiment et l'excitation par les ondes acoustiques du support du microscope. L'amplitude typique de ces oscillations est de l'ordre de 1000 Å, ceci est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs à la distance pointe-échantillon en position de mesure. Le graphe (1.6) illustre une mesure en fréquence de l'amplitude d'oscillation de la dalle du plafond du laboratoire, l'amplitude des oscillations étant mesurée perpendiculairement à la dalle. L'oscillation de la dalle se situe entre 1 et 100 Hz. La plage de fréquence du bruit acoustique ambiant s'étend jusqu'à plusieurs kilohertz.

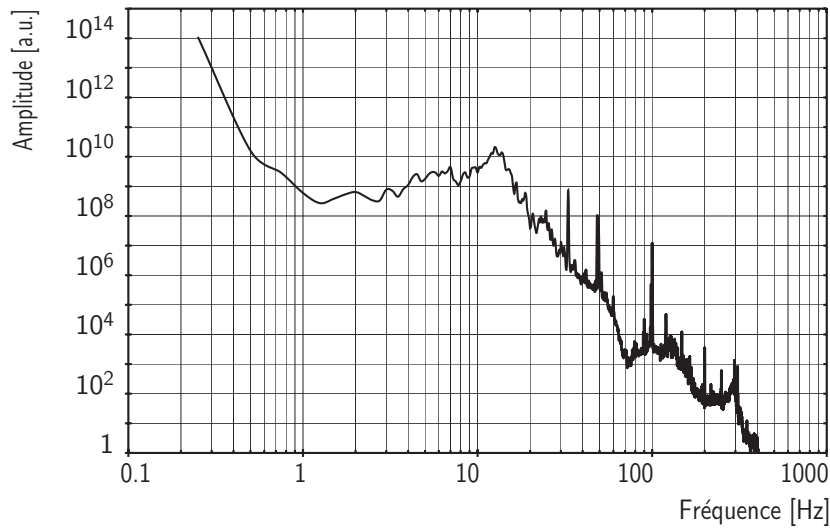


Fig. 1.6: Mesure des vibrations de la dalle du plafond du laboratoire, l'amplitude du mouvement est mesurée perpendiculairement à la dalle

Le microscope est découplé des vibrations mécaniques selon deux voies complémentaires. Le design du STM ainsi que le choix des matériaux de construction tend vers une géométrie compacte de manière à ce que les fréquences propres du microscope soient le plus éloignées possible de la plage

de fréquence du bruit ambiant. Cette approche est rapidement limitée par des éléments tel que le piézo-céramique assurant le balayage de la pointe du STM. En effet, les piézo-tubes, dans les dimensions couramment utilisées (c.f. section 1.7.4) ont une fréquence propre de l'ordre de 10 kHz. La limite de cette approche est immédiatement atteinte et il est donc nécessaire de placer l'ensemble du microscope sur un système d'amortissement.

Le choix du système d'amortissement est conditionné par des considérations cryogéniques (maximiser la conduction thermique et minimiser l'inertie thermique) et par l'utilisation de champs magnétiques intenses. On a ainsi évité les systèmes d'amortissement classiques (suspension par ressort du STM, amortissement par courant de Foucault, amortissement à l'aide d'anneau de viton, etc.). Dans le but d'améliorer le contact entre le cryostat et l'ensemble échantillon-STM, le STM est directement fixé sur le cryostat. Le découplage mécanique du STM est réalisé à travers les enceintes UHV. L'ensemble du système UHV repose sur le système d'amortissement. Cependant, un tel système d'amortissement ne découple le STM que des vibrations structurelles du bâtiment. Le bruit acoustique ambiant transmis à travers le cryostat est susceptible de perturber le dispositif de mesure. Ainsi, l'ensemble du montage expérimental, afin de le protéger des excitations acoustiques, est placé dans un caisson d'isolation acoustique. Ce caisson procure un amortissement du son de 40 dB dans la gamme de fréquence de 100 à 5000 Hz.

La figure (1.7) illustre le système d'amortissement mécanique mis en place dans le laboratoire. Il se constitue d'un premier étage sur lequel repose l'ensemble du système expérimental. Le premier étage se compose d'une dalle en béton fixée au plafond par quatre ressorts, sur laquelle reposent quatre pieds pneumatiques (le second étage d'amortissement). Ces deux étages d'amortissement, en série, supportent le cadre sur lequel l'ensemble des enceintes UHV est fixé. En outre, le cryostat et le STM qui y est fixé sont découplés du reste du système par un soufflet et un troisième étage d'amortissement réalisé à l'aide de trois pieds pneumatiques.

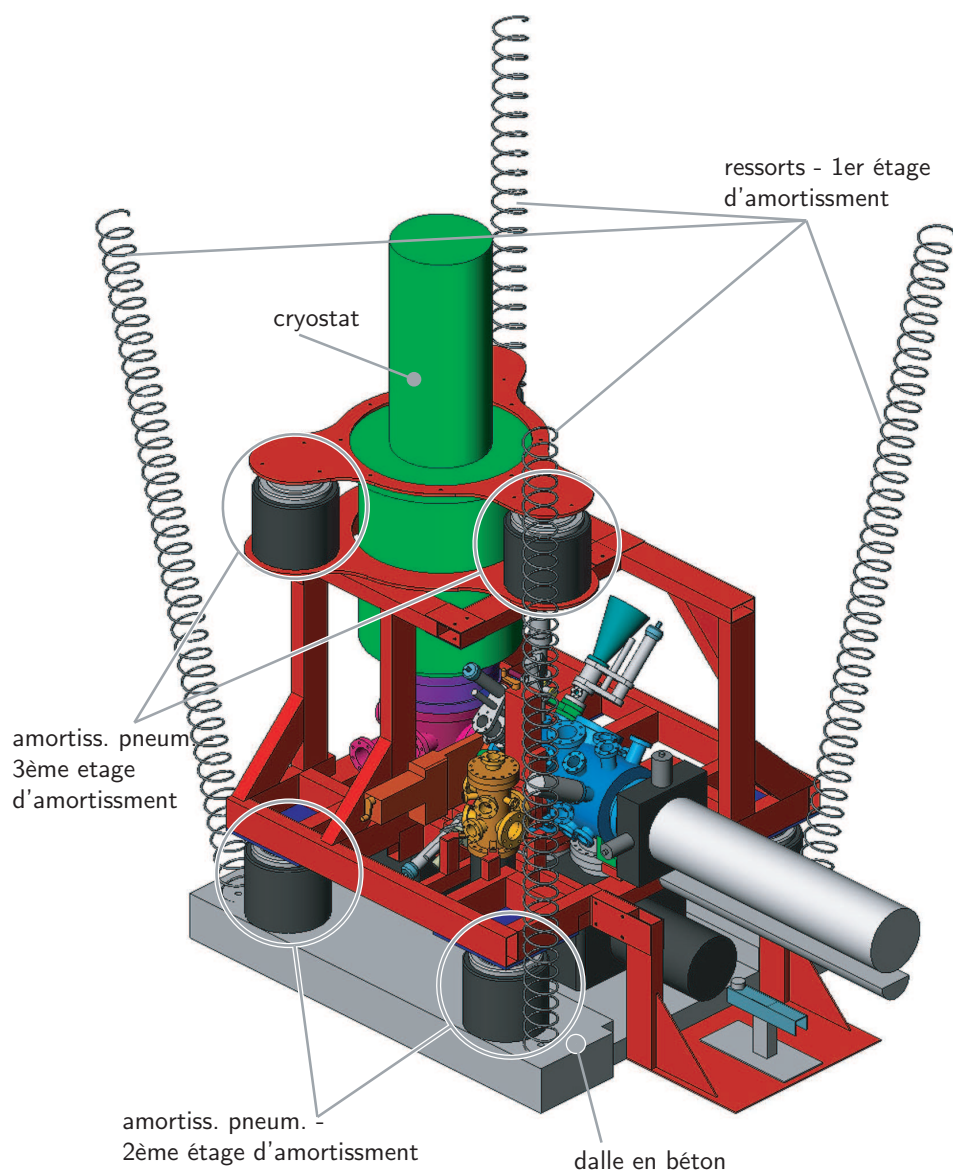


Fig. 1.7: Le système d'amortissement des vibrations mécaniques est composé de trois étages. Le premier étage se compose de quatre ressorts et d'une dalle en béton sur laquelle sont placés les quatre amortisseurs pneumatiques du second étage. Les quatre pieds soutiennent l'ensemble des enceintes UHV. Le troisième étage découple mécaniquement le cryostat, et par ce biais le STM du reste du dispositif UHV.

On estime la performance du système d'amortissement à l'aide d'un système d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels illustré à la figure (1.8). Le premier étage d'amortissement est simulé par la masse m_1 et ressort k_1 , le second et le troisième étage sont respectivement simulé par la masse m_2 , le ressort k_2 , l'amortissement c_2 et la masse m_3 , le ressort k_3 , l'amortissement c_3 . La résolution des équations du mouvement de ce système donne le fac-

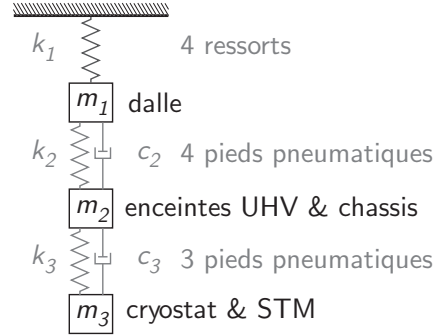


Fig. 1.8: Le système d'amortissement est réduit à un problème unidimensionnel lors de l'estimation du facteur de transmission.

teur de transmission T (c.f. fig 1.9) en fonction de la fréquence du système. Le design du STM (dont les fréquences propres sont de l'ordre de 10 kHz) assure qu'il ne sera pas excité par le bruit mécanique ambiant inférieur à 10 Hz. Le tableau (1.1) résume les paramètres utilisés lors de la simulation du système d'amortissement.

Etage - i	Masse	Cste de raideur	Cste d'amortissement
	m_i [kg]	k_i [N/m]	c_i [Ns/m]
1	780	10800 ($= 4 \times 2700$)	-
2	630	24872	888
3	150	5922	211

Tab. 1.1: Les paramètres du système d'amortissement. Le premier étage se constitue de la dalle et de quatre ressorts, le second et le troisième respectivement des enceintes UHV - quatre pieds pneumatiques et du cryostat - trois pieds pneumatiques

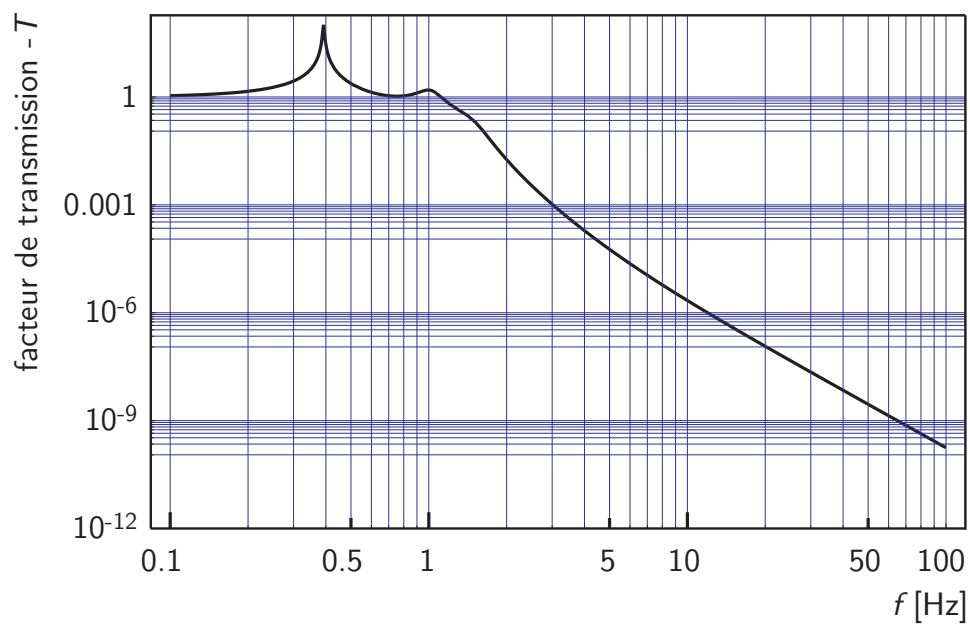


Fig. 1.9: Le facteur de transmission T en fonction de la fréquence. T est estimé à l'aide d'un modèle d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels. En dessus de 10 Hz les vibrations structurelles du bâtiment sont atténuées au minimum d'un facteur 10^6 .

1.5 Cryostat à ^3He

La nécessité de mesurer à basse température sous des champs magnétiques intenses dicte à la fois le choix du type de cryostat et sa conception. Afin d'atteindre des températures inférieures au kelvin, on a opté pour un cryostat dit "single shot ^3He " dont le fonctionnement est décrit à la section 1.5.1. Ce type de cryostat permet d'atteindre des températures de l'ordre de 0.3 K en pompant sur un bain d' ^3He liquide. Le pompage est réalisé par une pompe à sorption assurant l'absence de vibrations.

L'orientation de l'aimantation des systèmes magnétiques de basse dimension (couches minces, agrégats, impuretés) est déterminée par les propriétés intrinsèques et d'interfaces de ces systèmes. Elle conduit à ce que le système expérimental puisse produire un champ magnétique selon différentes orientations relativement à la surface de l'échantillon. D'un point de vue technique, ceci a mené à la conception d'un système d'aimants supraconducteurs croisés. La figure (1.10) illustre le système d'aimants se composant d'un solénoïde vertical produisant un champ variable de -8.5 à $+8.5$ T et de deux bobines horizontales placées autour du solénoïde produisant un champ horizontal de -0.8 à 0.8 T.

La figure (1.11) illustre une vue en coupe du cryostat utilisé. Le cryostat se compose de deux réservoirs concentriques. Le réservoir externe reçoit un bain d'azote liquide, le réservoir interne, un bain d'hélium liquide. Le réservoir d'hélium assure aussi le refroidissement des aimants supraconducteurs se situant au fond de ce même réservoir. Les deux bains écrantent l'insert mobile.

L'insert se présente sous la forme d'une longue colonne remplie d'He liquide et est placé sur un transfert linéaire permettant de le déplacer entre la position de mesure (haute ; entre les aimants) et la position de transfert/évaporation (basse ; en dessous des aimants, au milieu les écrans mobiles concentriques). A l'extrémité de l'insert se trouve le récipient 1 K sur lequel est fixé le microscope. Ce récipient est relié à la pompe à sorption se situant à l'intérieur de l'insert. Cette pompe communique avec le réservoir d' ^3He . Son enveloppe se compose de deux parois concentriques créant, ainsi, autour de la pompe un petit espace vide, nommé par la suite *zone d'échange*. Cette zone d'échange peut être remplie avec un gaz et permet, ainsi, de contacter thermiquement la pompe avec le réservoir d'He de l'insert. Dans ce système, l' ^3He est stocké définitivement dans le cryostat et il est situé, principalement, dans le réservoir d' ^3He .

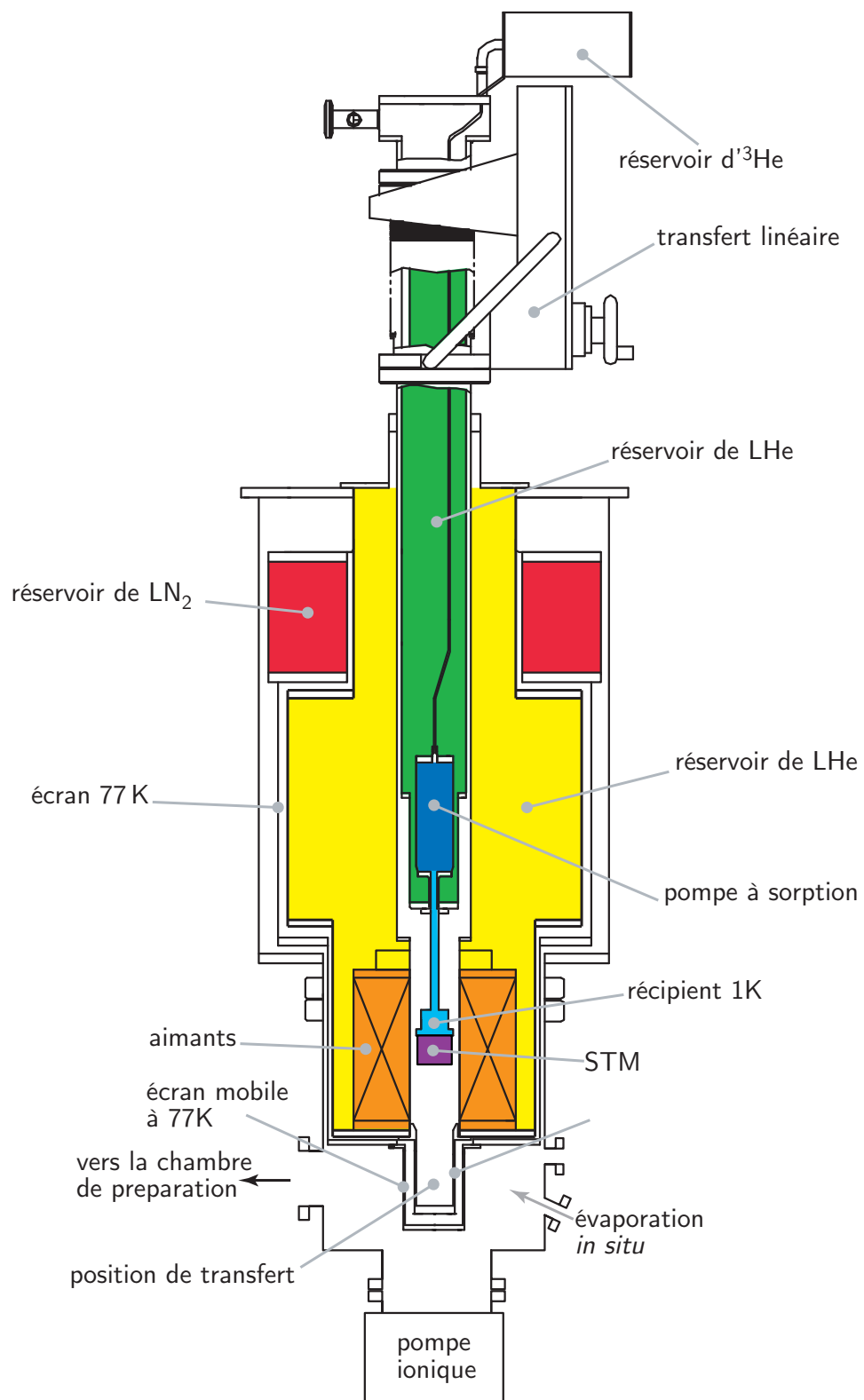
Afin de permettre le chargement d'échantillon par le bas, des écrans mobiles sont fixés à l'extrémité inférieure de la partie fixe du cryostat. Ce dispositif se compose de deux écrans concentriques illustrés à la figure (1.12). L'écran externe est ancré thermiquement au bain d'azote et l'écran interne est fixé au réservoir d'hélium. Ces écrans protègent l'insert mobile du rayonnement thermique supérieur à 4 K. Selon l'ouverture des écrans, lorsque



Fig. 1.10: Le système d'aimants supraconducteurs se compose d'un solénoïde produisant un champ magnétique vertical de -8.5 à 8.5 T et de deux bobines produisant un champ horizontal de -0.8 à 0.8 T.

l'insert se trouve en position de transfert (*i.e.* en position basse), on peut transférer l'échantillon (ou la pointe du STM) ou déposer par MBE différentes espèces atomiques.

Une sonde placée dans le réservoir externe d'He permet d'en mesurer le niveau d'He liquide. Un thermocouple assure la mesure de la température des aimants et celle du récipient 1 K est mesurée par une sonde en RuO_2 . Le niveau d'He liquide de l'insert est mesuré par un dispositif de résistance en C. Une résistance de chauffage permet de chauffer la pompe à sorption.

**Fig. 1.11:** Vue en coupe du cryostat à ^3He

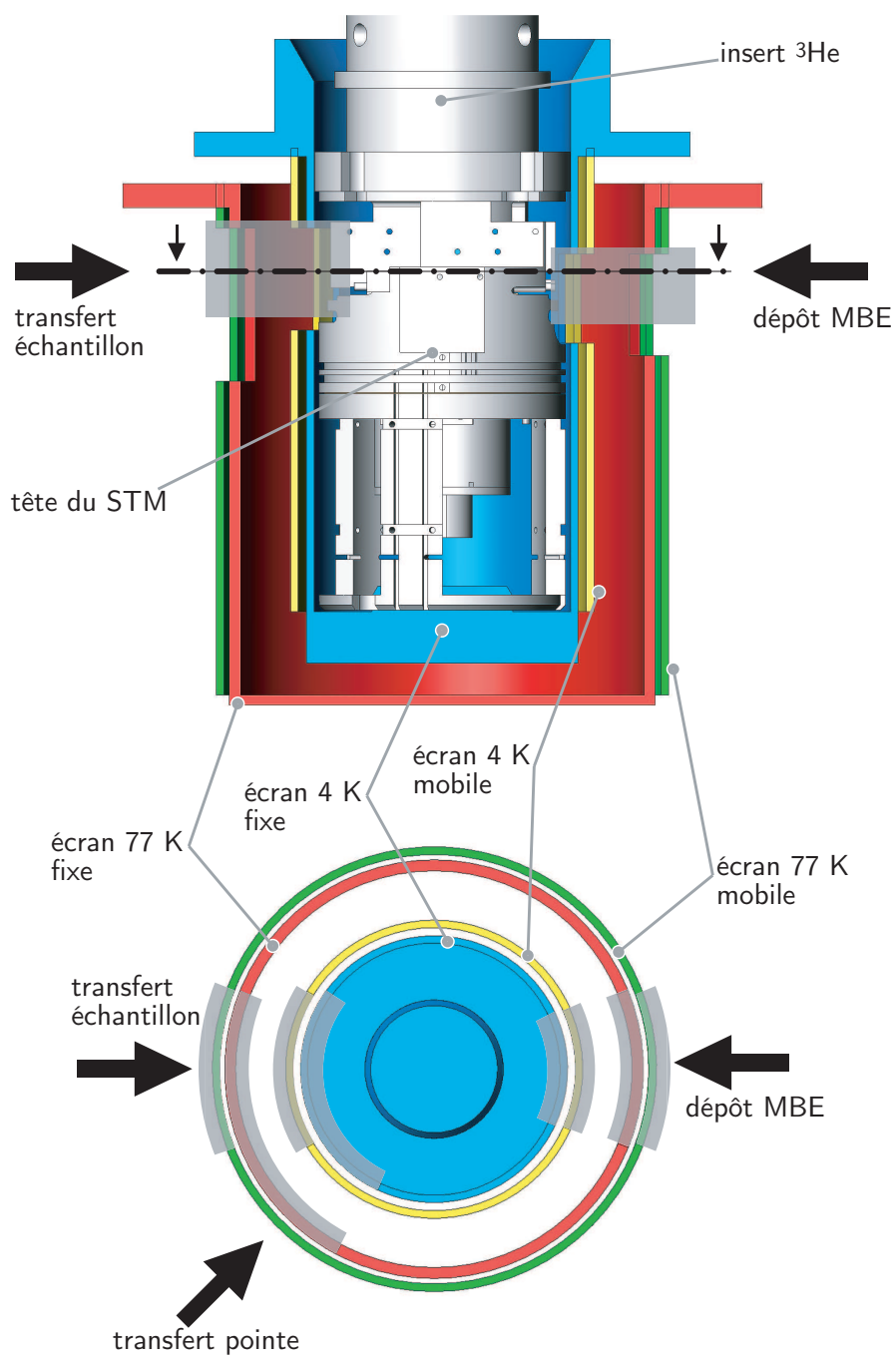


Fig. 1.12: Vue en coupe des écrans cryostat, le STM est en position de transfert (de profil en haut, de dessus en bas). Les zones grisées illustrent les ouvertures dans les écrans.

1.5.1 Procédure de refroidissement

Il est nécessaire, avant d'entamer la procédure de refroidissement, de s'assurer de l'absence d'eau due à la condensation à l'intérieur des réservoirs. En effet, l'eau, en se solidifiant lors du refroidissement, peut endommager le cryostat et les aimants.

Le phase de refroidissement débute avec le remplissage du réservoir externe dont l'autonomie est de 24h. Néanmoins, son efficacité diminue rapidement lorsque son niveau devient faible et il est conseillé de maintenir son niveau d'azote liquide aussi élevé que possible. De plus, lors d'un premier refroidissement, la consommation d'azote liquide est accrue, ceci étant dû à la thermalisation de l'écran de radiation entourant le réservoir d'hélium.

Afin de réduire la consommation d'hélium liquide, il est nécessaire de refroidir les réservoirs d'hélium au plus proche de la température de l'azote liquide. Ainsi au début de la procédure de refroidissement, les réservoirs d'hélium sont remplis d'azote liquide. Le refroidissement de la pompe à sorption est réalisé en introduisant une faible pression d'azote dans la zone d'échange. L'insert mobile, afin d'accélérer le processus de refroidissement, est déplacé en position de transfert établissant, ainsi, un contact thermique entre le récipient d' ^3He et la partie inférieure du réservoir externe d'hélium.

Plusieurs heures sont nécessaires afin que l'ensemble du cryostat atteigne une température proche de 77 K. L'étape suivante consiste à vidanger l'azote liquide se trouvant dans les réservoirs d'He. Il est nécessaire de porter un soin particulier à cette étape, car l'azote, sous forme solide, a une très grande capacité thermique. Ainsi même de faibles quantités d'azote, présentes dans les réservoirs d'hélium, nécessiteront, lors du refroidissement, un apport accru d'hélium liquide. Lorsque l'azote est entièrement évacué, la température dans les deux réservoirs d'He dépasse légèrement 77 K. A ce point, la zone d'échange de la pompe à sorption est vidée.

Un système de canne de transfert permet de remplir les réservoirs depuis le bas. Le refroidissement du cryostat, afin de limiter la consommation d'hélium liquide, débute, par le réservoir externe, avec un faible débit d'He permettant de bénéficier au mieux des vapeurs froides. Cette étape dure environ 15 à 30 minutes. Lorsque la température du réservoir atteint 10 K, le débit d'hélium liquide est augmenté. On peut déterminer cet instant en mesurant la résistance des aimants : lorsque celle-ci devient nulle alors les aimants sont supraconducteurs et le système est suffisamment froid afin de se remplir facilement d'hélium liquide. La quantité d'hélium nécessaire au refroidissement dépend de la taille des aimants, de celle du réservoir et de l'efficacité du transfert. Sur ce système, 40 litres d'hélium sont nécessaires afin de refroidir les aimants et d'obtenir un niveau de 40 cm d'hélium liquide (env. 10 cm au-dessus des aimants). Afin de réduire la charge thermique sur le cryostat, lorsque le niveau d'hélium désiré est atteint, les cannes de transfert sont retirées et les entrées du cryostat sont bouchées. Pendant le

fonctionnement des aimants, il est crucial de maintenir le niveau d'hélium liquide au-dessus de ces derniers, ceci afin d'éviter une perte brutale de l'état supraconducteur et un risque de détérioration de ceux-ci. Afin de compléter le niveau d'hélium, la canne de transfert est placée au-dessus du bain afin d'éviter son refroidissement complet.

La procédure de refroidissement se poursuit en remplissant d'hélium liquide le réservoir de l'insert mobile. A pression atmosphérique ce réservoir nécessite un remplissage toutes les 9 heures. Une flasque permet de raccorder le réservoir à un système de pompage utilisé lors du processus de condensation de ^3He . La thermalisation de l'insert à la température de l'hélium liquide dure environ 2 heures. A la suite de cette étape, la température de l'étage d' ^3He se situe en-dessous de 5 K et le taux d'évaporation d'hélium se stabilise. La température de la pompe à sorption, sans gaz dans la zone d'échange, se situe aux alentours 30 K. L'insert est alors replacé en position de mesure. La condensation de ^3He ou la mise en marche des aimants peut alors débuter.

La condensation de ^3He débute en réduisant la pression dans le réservoir d'He de l'insert. La température du bain d'hélium descend alors jusqu'à 1.5 K et ^3He tombe par gravité dans le récipient 1 K. Lors de ce processus la pompe à sorption, en la réchauffant à 40 K, est désactivée. Cette phase dure environ 60 minutes, la température de l'étage d' ^3He passe de 4 K à 1.6 K. Il faut alors attendre 30 minutes supplémentaire avant d'enclencher la pompe à sorption et d'introduire une petite quantité d'hélium dans la zone d'échange. L'étage ^3He prend environ 30 minutes afin d'atteindre 0.3 K. L'autonomie du cryostat est typiquement de 24 heures.

1.6 Système de transfert & porte échantillon

Le système de transfert permet la préparation et le transfert d'échantillons entre la chambre de préparation et la chambre du STM. Le porte-échantillon permet de manipuler facilement l'échantillon à l'intérieur du système UHV. Le porte-échantillon et le système de transfert doivent satisfaire aux exigences suivantes :

Hautes températures : Le système doit supporter les températures élevées lors de la préparation de l'échantillon (recuit).

Contrôle de la température : La fabrication de nanostructures par croissance épitaxiale requiert un contrôle de la température (c.f. section 4.1.3).

Basse température : Un transfert de l'échantillon à basse température permet de réduire le temps de refroidissement dans le cryostat.

Manutention : Les écrans et la taille du cryostat réduisent drastiquement l'accessibilité au logement du porte-échantillon (c.f. section 1.5). Le système de transfert doit assurer la manutention de l'échantillon en sécurité. En position de mesure, le porte-échantillon doit offrir un compromis entre la conductibilité thermique avec le cryostat (ce qui implique un montage rigide) et une facilité d'insertion et d'extraction lors des manoeuvres de transfert.

La figure (1.13) illustre le système de transfert se composant d'une pince et d'un porte-échantillon. Pour répondre à la première contrainte la pince et le porte échantillon sont réalisés en molybdène ($T_{\text{fusion}} = 2610^{\circ}\text{C}$). Le refroidissement est assuré par un cryostat à flux (CrioVac) sur lequel est fixé le système de transfert. Ce cryostat est fixé sur un transfert de rotation permettant l'orientation de l'échantillon autour de l'axe de transfert. Le système complet (pince, cryostat à flux, transfert de rotation) est placé sur un transfert linéaire permettant la translation (600 mm) du système entre la chambre de préparation et la chambre du STM. Le translateur possède un petit débattement (± 12 mm) dans les directions perpendiculaires au transfert permettant d'ajuster la position du porte-échantillon lors du transfert.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par un filament. Le filament peut chauffer l'échantillon selon deux modes : par rayonnement lorsqu'un courant électrique traverse le filament ou par bombardement électronique lorsqu'une haute tension (1 kV) est appliquée entre le filament et l'échantillon. L'échantillon est isolé électriquement du porte-échantillon par deux anneaux de saphir. Un thermocouple placé sur l'échantillon et contacté par le manipulateur permet la mesure de la température. Une série de contacts électriques sont placés sur la face plane (du côté de la pince) du porte-échantillon. Ils assurent la connexion électrique de l'échantillon (haute tension pour le chauffage), des thermocouples et des quatre contacts de mesures de transport électrique. Sur la face arrondie du porte échantillon, on retrouve le contact de l'échantillon (pour la tension tunnel) et les quatre contacts de mesures de transport électrique. La forme générale du porte-échantillon (forme arrondie vers l'avant) assure que le porte échantillon est facilement guidé sans risque de grippage dans le cryostat. Les rails triangulaires garantissent le maintien latéral du porte-échantillon. Le porte-échantillon est le plus compact possible ($25 \times 20 \times 4$ mm). A l'intérieur du cryostat, des lames ressorts (CuBe) appuient sur les ailes du porte-échantillon et assurent le compromis entre la conductivité thermique et la facilité de manutention.

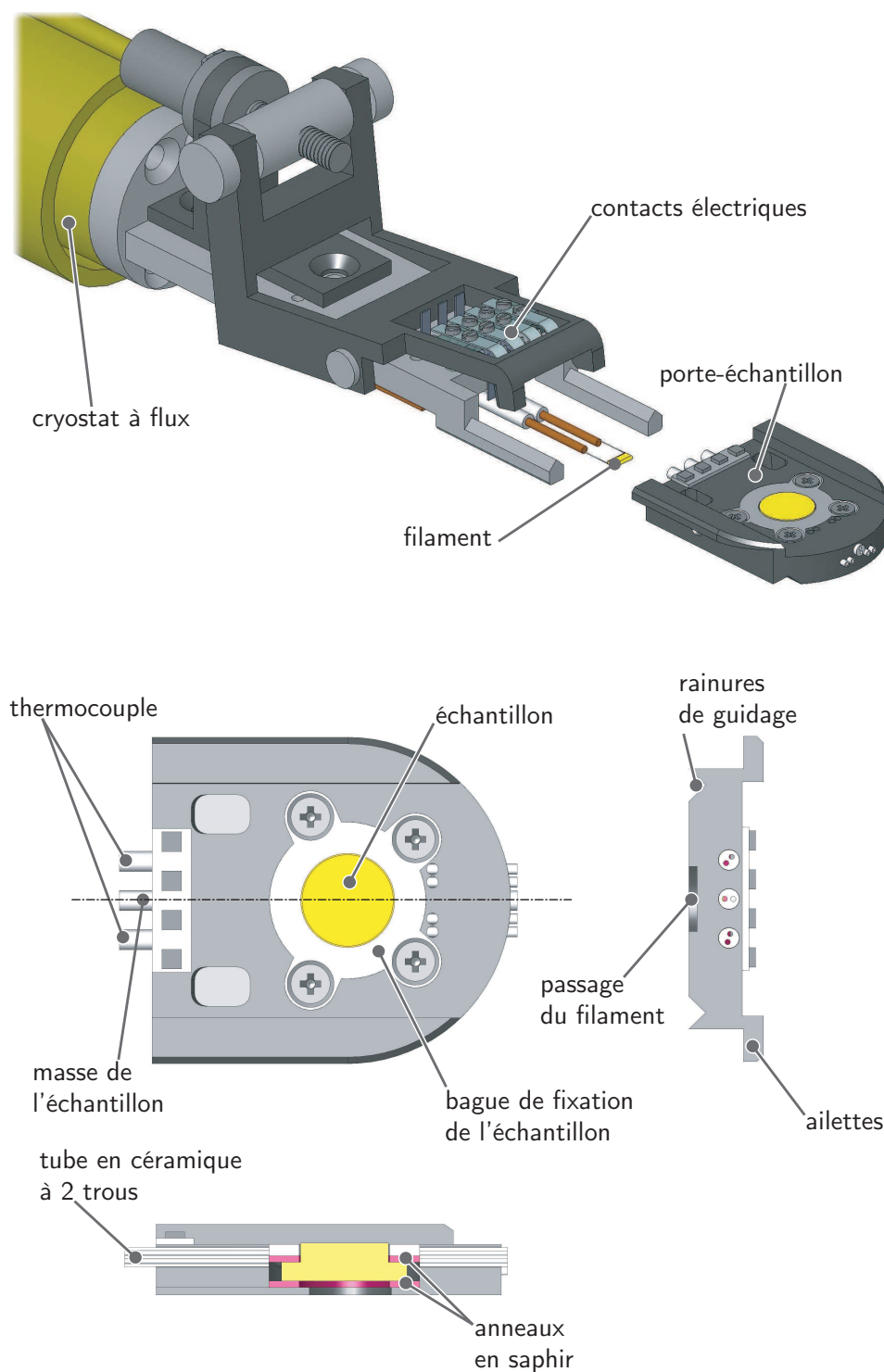


Fig. 1.13: Le manipulateur et le porte-échantillon. Le manipulateur permet la préparation de l'échantillon (chauffage et refroidissement) ainsi que le transfert de l'échantillon de la chambre de préparation au cryostat. Le porte-échantillon assure les connexions électriques entre le manipulateur et l'échantillon ainsi qu'entre le cryostat et l'échantillon.

1.7 Microscope à balayage à effet tunnel à basse température

1.7.1 Contraintes et matériaux

Les conditions expérimentales dictent le design du STM ainsi que les matériaux employés lors de la conception du microscope. Les différents composants du STM doivent assurer entre eux un bon contact thermique afin que la thermalisation (lors du refroidissement) du système soit rapide et requiert moins de puissance de refroidissement. Les limitations du système d'amortissement, abordées à la section 1.4, impliquent que le STM, pour assurer une précision de mesure suffisante, doit être le plus compact et rigide possible. Ceci de façon à ce que ses fréquences propres soient le plus éloignées des excitations mécaniques ambiantes qui ne sont pas suffisamment atténuées par le système d'amortissement. La liste suivante passe en revue les différentes contraintes aux quelles le microscope doit satisfaire :

Très basses températures : Le STM fonctionne à basse température et à température ambiante. Une attention particulière doit être apportée aux phénomènes de dilatations des matériaux afin que le microscope fonctionne sur toute la plage de température (de 300 à 1 K). D'autre part, un refroidissement rapide du STM impose que les matériaux employés aient une bonne conduction thermique. Ceci est d'autant plus important sur les interfaces entre les parties mobiles et fixes des moteurs (piézo-ceramiques) où le lien physique n'est pas continu.

Champs magnétiques élevés : Ils nécessitent l'emploi de matériaux non-magnétiques et de minimiser la réponse mécanique au champ magnétique, d'une part dans la région de l'échantillon pour éviter de créer des inhomogénéités du champ magnétique et d'autre part sur la structure qui maintient le STM afin d'éviter que cette dernière ne se déplace dans le cryostat.

UHV : Le fonctionnement dans un environnement UHV impose l'utilisation de matériaux à faible tension de vapeur et ne dégazant pas sous vide.

Manutention : Le STM doit présenter une certaine facilité de manutention (montage et démontage) et être modulaire.

1.7.2 Conception & réalisation de la tête du microscope

Lors de la conception du STM, les différents types de construction possible pour un STM (*beetle*, *inverted beetle* [35]) ont été pris en considération. Une version modifiée du design mis en oeuvre par Pan et Wiesendanger [36] a été choisie. Les avantages de cette géométrie sont les suivants :

- La géométrie est compacte et assure ainsi une stabilité mécanique accrue du STM (c.f. section 1.4) ainsi qu'une faible inertie thermique.

- La pression exercée sur les parties mobiles est ajustable et permet un compromis entre la vitesse du mouvement macroscopique et l'inertie thermique du système.
- Les interfaces de contact entre les parties fixes et mobiles sont plus grandes (comparée au type *beetle*) et permettent une meilleure conduction thermique entre les différents éléments du système.
- Un système original permet un mouvement macroscopique du STM parallèlement à la surface.

Les mouvements macroscopiques du STM sont réalisés à l'aide d'actuateurs *stick & slip*. La figure (1.14) illustre le principe de fonctionnement d'un tel moteur. Un signal en *dents de scie* est appliqué aux bornes des piézos. Sous l'effet de cette tension les piézos se déforment. Lorsque la tension varie lentement, le piézo entraîne dans son mouvement le prisme à déplacer (1 et 2). A l'inverse, lorsque la tension varie rapidement le piézo glisse et le prisme à déplacer reste immobile (2 et 3). En enchaînant successivement ces deux étapes, on observe un déplacement macroscopique du prisme. La direction du mouvement est renversée en inversant le signal aux bornes des piézos.

La figure (1.15) présente une vue générale de la tête du STM et du support la rattachant au cryostat. Le support du STM se divise en quatre parties :

A : Cet élément est vissé sur le cryostat. Il sert de support aux autres parties du système (B, C et D). Il doit assurer un bon échange thermique entre le cryostat et les autres éléments du système ainsi qu'avec le porte-échantillon. Il est réalisé en cuivre (et a ainsi une bonne conductivité thermique), sa surface est dorée (afin de limiter le chauffage par rayonnement). Il est relativement compact et léger afin de minimiser son inertie thermique. Les éléments B, C et D sont fixés sur A. Afin de démonter le système du cryostat (lorsque le câblage électrique est déconnecté), il suffit de dévisser la partie A du cryostat et ainsi l'ensemble du STM est désolidarisé du cryostat.

Un logement permet d'insérer et de connecter (élect.) le porte-échantillon qui y est maintenu par deux lames ressorts (en CuBe). L'ajustage des lames ressorts permet un compromis entre la qualité du contact thermique (entre A et le porte-échantillon) et la facilité d'insertion du porte-échantillon dans son logement. Les contacts électriques de la face arrondie du porte-échantillon (c.f. section 1.6) se connectent à l'intérieur du support.

A l'intérieur de la partie A sont collés trois empilements de piézos de cisaillement. Ils assurent le mouvement macroscopique du STM parallèlement à la surface de l'échantillon.

B : La tête du STM (c.f. section 1.7.3 et 1.7.4) prend place à l'intérieur de la partie A. Les trois ailettes de la tête du STM s'appuient sur les trois empilements de piézos (collés sur la partie A). La tête du STM assure les différents mouvements de la pointe : l'approche, le déplacement latéral (avec la partie C), le mouvement de balayage et le contrôle précis de la distance de la pointe à la surface.

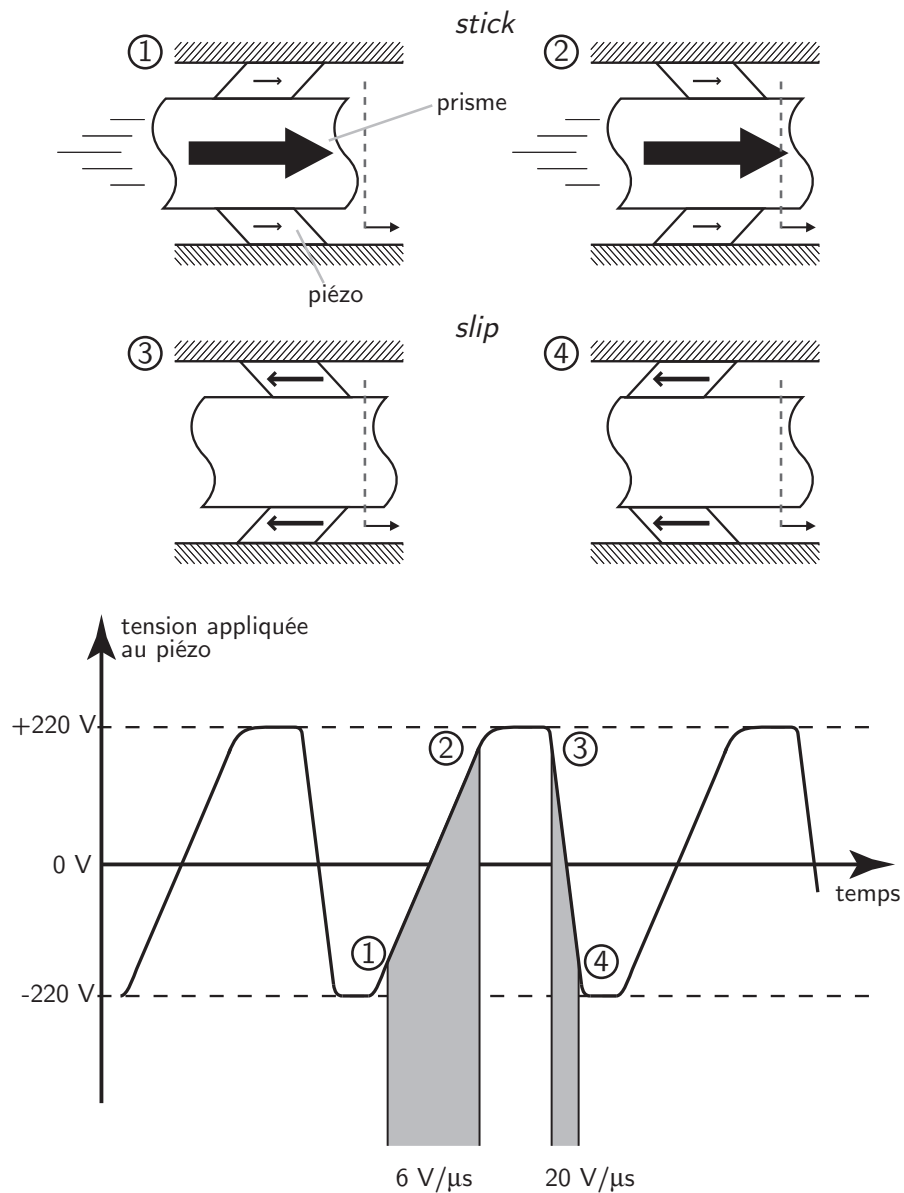


Fig. 1.14: Schéma de fonctionnement d'un moteur *stick & slip*.

- C :** Cette partie, en conjonction avec les ailettes de la tête du STM et les empilements collés sur la partie A, assurent le mouvement latéral (macroscopique) de la tête du STM. Cet élément se constitue d'un anneau en macor sur lequel sont collés trois empilements de piézos de cisaillement. Ces trois empilements s'appuient sur les trois ailettes de la tête du STM. L'anneau de macor est maintenu par des ressorts en CuBe fixés sur la partie D. Chaque ressort appuie sur l'anneau en macor (sur la face opposée aux piézos) à travers une bille en rubis. Un trou de diamètre inférieur à celui de la bille est réalisé dans chaque contre-pièce (l'anneau et le ressort) de façon à fixer latéralement l'anneau de macor. Des vis (fixées sur la partie D) permettent d'ajuster la pression exercée par les ressorts et de maintenir l'anneau de macor lors du montage du STM.
- D :** Cet élément assure le guidage de l'insert et la protection du STM lors de la translation entre la position de mesure et l'emplacement de transfert. De plus il guide et maintient le câblage électrique. Le trou réalisé à l'extrémité de la pièce permet de fixer latéralement (avec l'aide des écrans) le STM lors du transfert de l'échantillon. Cette pièce est fixée sur la partie A et le système de ressorts de la partie C est fixé dessus. Cet élément est réalisé en cuivre et sa surface est dorée.

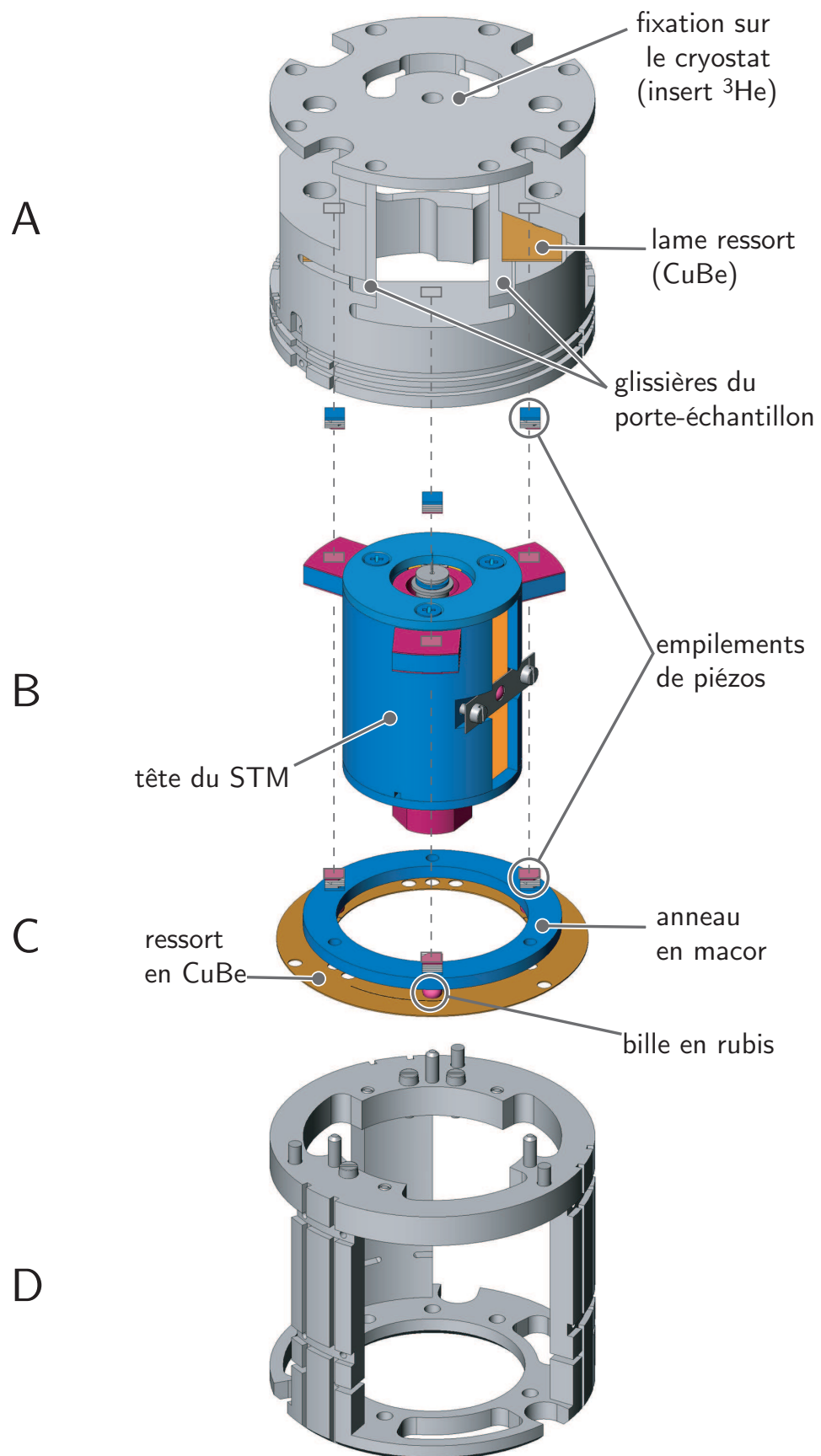


Fig. 1.15: Vue générale du support du STM et du STM.

1.7.3 Mouvements macroscopiques x , y et z

Les mouvements macroscopiques du STM sont réalisés à l'aide de petites plaques ($3 \times 3 \times 0.5$ mm pour x et y et $4 \times 3 \times 0.5$ mm pour z) de piézos de cisaillement. La déformation du piézo pour une tension donnée varie en fonction de la température. Elle diminue, par rapport à la température ambiante, d'un facteur 4 à 1 K. La perte de course à basse température des piézos est compensée par l'empilement de plusieurs piézos. Les actionneurs du mouvement x et y sont composés de 4 plaques de piézo-céramique, deux plaques pour chaque direction. Ceux du mouvement z sont constitués de 3 plaques. La figure (1.16) illustre le collage des piézos selon leur polarisation et les connexions électriques. Les piézos sont collés à l'aide d'une colle conductrice compatible UHV (Epotek HD27). Le design minimise les interfaces de colle entre les piézos afin d'optimiser la conduction thermique et la rigidité du montage. Les connexions électriques sont réalisées à l'aide d'un fil en cuivre soudé sur chaque interface entre deux plaques de piézo-céramiques. Les empilements de piézos sont connectés en parallèle et fonctionnent ainsi de manière synchrone. La figure (1.17) illustre le montage du mouvement d'approche, avec à gauche une vue éclatée de la tête du microscope et à droite une vue de face avec les différents éléments montés. Le prisme central est en saphir et les faces sur lesquelles s'appuient les empilements de piézos sont polies. Le montage comprend six empilements de piézos. Ils sont collés (colle Epotek HD27, recuite à 130 °C) par deux sur trois languettes. Deux languettes sont demi-cylindriques (les piézos sont collés sur la face plane), elles se placent dans des logements (de forme demi-cylindrique) à l'intérieur du cylindre en macor, elles peuvent s'orienter librement autour de leur axe longitudinal. La troisième languette prend place dans une gorge pratiquée dans le cylindre, elle peut glisser radialement par rapport au cylindre. Un ressort (en CuBe) appuie à travers une bille de rubis sur le prisme et assure le maintien longitudinal de la languette. Ce système permet d'ajuster le mouvement d'approche et de faire un compromis entre la rigidité et l'efficacité de déplacement du système. Les six empilements de piézos sont connectés en parallèle. Il en résulte deux connexions électriques pour piloter le mouvement d'approche.

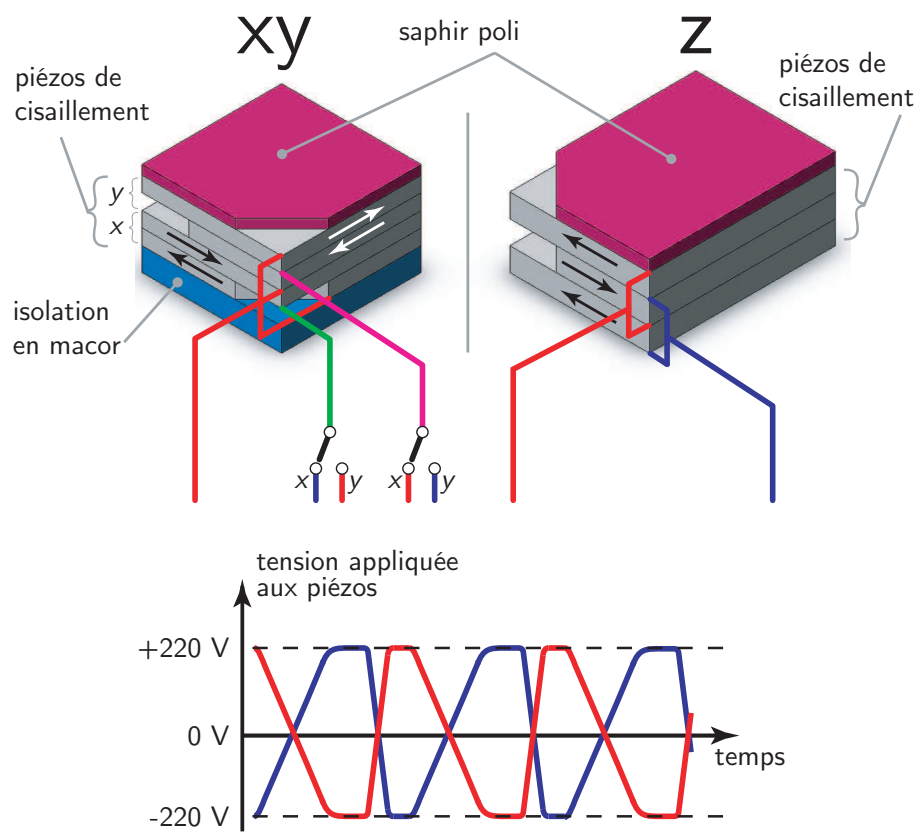


Fig. 1.16: Schéma de montage des piézo-céramiques de cisaillement des mouvements x , y et z , les flèches représentent la direction de polarisation des piézos.

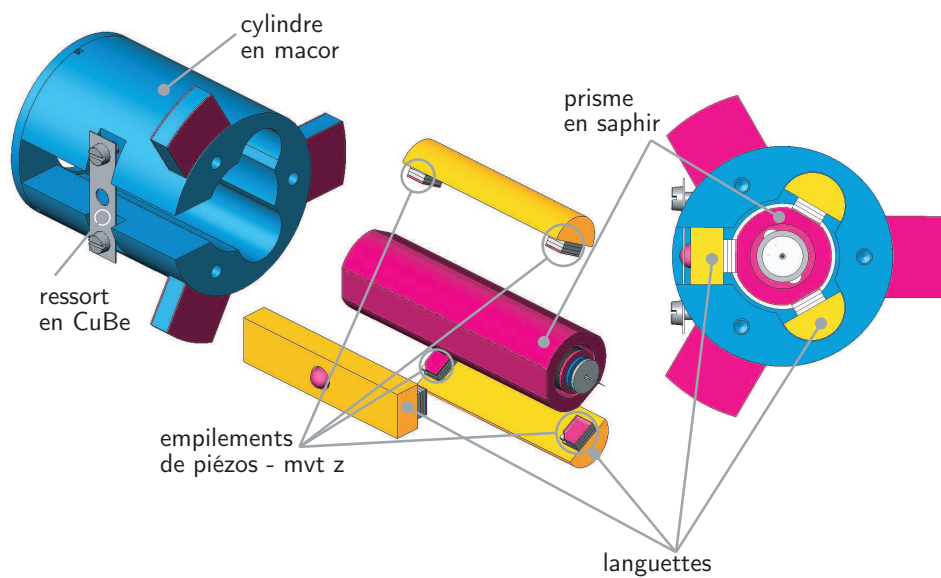


Fig. 1.17: Vue éclatée et de face de la tête du STM.

1.7.4 Mouvement de balayage et de contrôle

Le mouvement de balayage illustré sur la figure (1.18) se constitue de deux parties : une partie fixée sur le prisme effectuant le mouvement de balayage et le contrôle de la pointe, et une partie amovible supportant la pointe. La partie amovible, le porte-pointe, permet d'échanger la pointe du

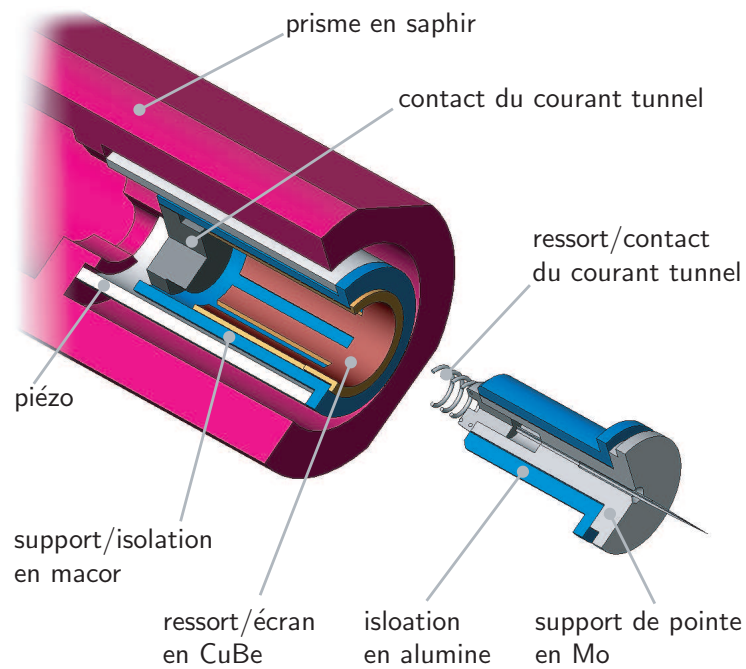


Fig. 1.18: Mouvement de balayage et de contrôle de la pointe du STM. La pointe est amovible du système de balayage.

STM à l'aide d'un manipulateur sans mettre la chambre du STM à l'air. Le porte-pointe supporte les hautes températures lors de la préparation de la pointe du STM. Il est constitué d'une partie en Mo dans lequel un trou ($\varnothing = 0.25$ mm) permet d'y fixer la pointe. A l'autre extrémité de la pièce en Mo est fixé un ressort en Ta qui assure le contact électrique du courant tunnel de la pointe vers la partie fixe du mouvement de balayage. Un cylindre en céramique collé autour du support en Mo isole électriquement ce dernier relativement au système de balayage fixé dans le prisme. Le piézo assurant le balayage et le contrôle selon z est collé sur le prisme. A l'intérieur du piézo se trouve un cylindre en macor qui isole électriquement (relativement au piézo) le contact du courant tunnel et le ressort en alliage de cuivre-béryllium qui y sont collés. Ce dernier assure la cohésion entre le mouvement de balayage et le porte-pointe. Il est connecté à la masse et écrante le courant tunnel.

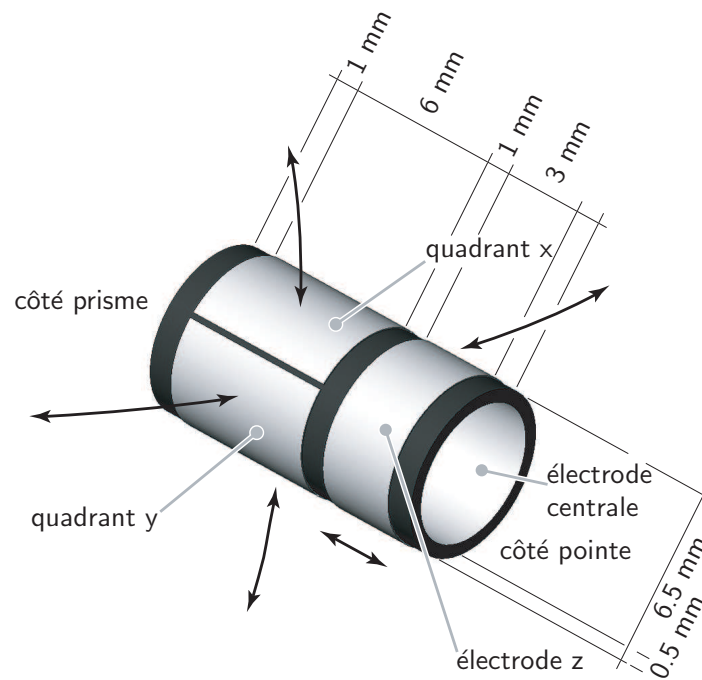


Fig. 1.19: Le piézo de balayage et de contrôle. Quatre quadrants radiaux servent à fléchir le tube selon xy , l'électrode annulaire assure à l'aide d'une boucle de contre-réaction le contrôle précis de la distance z .

1.7.5 Caractérisation du microscope

Débattement des piézos

Les caractéristiques du matériau piézocéramique sont données par le fabricant (Staveley Sensors Inc.) avec une précision relative de 20%. Les formules suivantes permettent de calculer l'amplitude de déformation des piézos en fonction de leur géométrie. L'amplitude pour l'anneau z du tube de balayage est donnée par :

$$\Delta h = \frac{d_{31} U h}{e} \quad (1.15)$$

où $d_{31} = -1.27 \text{ \AA/V}$, U est la tension appliquée sur l'électrode, $h = 3 \text{ mm}$ est la hauteur de l'électrode et $e = 0.5 \text{ mm}$ est l'épaisseur du tube. Le facteur de conversion du tube piézo selon z vaut :

$$\frac{\Delta h}{U} \simeq 7 \text{ \AA/V} \quad (1.16)$$

L'amplitude du mouvement de balayage dans le cas où une tension égale mais opposée est appliquée sur les quadrants opposés est donnée par la formule suivante :

$$\Delta x, y = \frac{1.8 d_{31} U h^2}{d_{ext} + d_{int}} \quad (1.17)$$

où la hauteur h d'un quadrant vaut 6 mm , le diamètre extérieur $d_{ext} = 6.5 \text{ mm}$ et le diamètre intérieur $d_{int} = 5.5 \text{ mm}$. Pour trouver le déplacement de l'extrémité du piézo (le côté de quadrants est collé sur le prisme), il faut tenir compte de la longueur totale du piézo. Ainsi on obtient le facteur de conversion du tube piézo selon xy :

$$\frac{\Delta x, y}{U} \simeq 31 \text{ \AA/V}$$

L'amplitude de déplacement des piézos de cisaillement est donnée par la formule suivante :

$$\Delta L = d_{15} U$$

où $d_{15} = 5.06 \text{ \AA/V}$. On obtient la valeurs suivantes :

$$\frac{\Delta L}{U} = 5.06 \text{ \AA/V}$$

Fréquences propres

Le STM est une solide tridimensionnel dont les six degrés de liberté peuvent être excités et induire des vibrations provoquant un mouvement du STM relativement à l'échantillon. Les éléments critiques de la géométrie du STM sont les différents étages de piézos, le piézo de balayage (avec le porte-pointe), le mouvement d'approche (six empilements de piézos et le

masse du piézo de balayage	:	m_{bal}	\simeq	0.8g
masse du porte-pointe	:	$m_{\text{p-p}}$	\simeq	0.8g
masse du prisme	:	m_{prisme}	\simeq	9g
masse de la tête du STM	:	m_{STM}	\simeq	45g
module de Young des piézos	:	E	$=$	$8.1 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$
masse volumique des piézos	:	ρ	$=$	$7.5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
hauteur d'un empilement de piézos xy	:	h_{xy}	$=$	2 mm
largeur d'un empilement de piézos xy	:	l_{xy}	$=$	3 mm
épaisseur d'un empilement de piézos xy	:	e_{xy}	$=$	3 mm
hauteur d'un empilement de piézos z	:	h_z	$=$	4 mm
largeur d'un empilement de piézos z	:	l_z	$=$	3 mm
épaisseur d'un empilement de piézos z	:	e_z	$=$	1.5 mm

prisme) et le mouvement latéral (six empilements de piézos et la tête du STM). La liste suivante résume les paramètres du système : Les différents modes propres considérés sont illustrés à la figure (1.20). Les estimations suivantes ne tiennent pas comptes des interfaces de colles entre les différentes parties du STM. Les empilements de piézos sont considérés comme des blocs uniformes, de même on suppose que la liaison entre le porte-pointe et le piézo de balayage est rigide. Sous ces hypothèses, la fréquence propre (la plus basse) du piézo de balayage selon l'axe longitudinal est donnée par l'équation suivante [37] :

$$f_{\text{bal } \parallel} = \frac{1}{2\pi} \frac{\alpha_1}{l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1.18)$$

où α_1 est un facteur dépendant du rapport $m_{\text{p-p}}/m_{\text{bal}}$. Dans notre cas, $m_{\text{p-p}}/m_{\text{bal}} = 1$ et $\alpha_1 = 0.86$ [37]. Ainsi on trouve que la fréquence propre pour une oscillation longitudinale vaut :

$$f_{\text{bal } \parallel} \simeq 13\text{kHz} \quad (1.19)$$

La fréquence propre selon une oscillation latérale du piézo de balayage est donnée par [37] :

$$f_{\text{bal } \perp} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{p-p}} + 0.23m_{\text{bal}}}} \quad \text{avec} \quad k = \frac{3EI_{\text{tube}}}{l^3} \quad (1.20)$$

où l est la longueur du piézo de balayage (c.f. fig. (1.19)) et I_{tube} est l'inertie de surface (ou second moment d'inertie). Dans le cas d'un tube, elle est donnée par :

$$I_{\text{tube}} = \frac{\pi}{64} (d_{\text{ext}}^4 - d_{\text{int}}^4) \quad (1.21)$$

où d_{ext} et d_{int} sont le diamètre intérieur et extérieur du piézo de balayage (c.f. fig (1.19)). Ainsi la fréquence propre pour un mouvement latéral vaut :

$$f_{\text{bal } \parallel} \simeq 9\text{kHz} \quad (1.22)$$

On estime aussi la fréquence propre du prisme selon une oscillation longitudinale et latérale. La masse du piézo est négligée et la fréquence propre est donnée par la relation suivante :

$$f_{\text{prisme } \perp, \parallel} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{6k_{\perp, \parallel}}{m_{\text{prisme}}}} \quad (1.23)$$

Le facteur 6 exprime le fait que six empilements de piézos appuient sur le prisme. Dans le cas perpendiculaire, k_{\perp} vaut [37] :

$$k_{\perp} = \frac{3EI_{\text{rect}}}{h^3} \quad (1.24)$$

où I_{rect} est l'inertie de surface d'un empilement de piézos. Pour une section rectangulaire, on a $I_{\text{rect}} = lh^3/12$ (l, h respect. largeur et hauteur de la section rectangulaire). Dans le cas parallèle, k_{\parallel} vaut [37] :

$$k_{\parallel} = \frac{AE}{h} \quad (1.25)$$

Ainsi, les fréquences propres suivantes dans le cas perpendiculaire sont obtenues :

$$f_{\text{prisme } \perp} = 110 \text{ kHz} \quad (1.26)$$

et dans le cas parallèle :

$$f_{\text{prisme } \parallel} = 150 \text{ kHz} \quad (1.27)$$

En adaptant l'équation (1.23) à l'oscillation de la fréquence propre de la tête du STM sur les piézos du mouvement XY , on trouve dans le cas perpendiculaire :

$$f_{\text{STM } \perp} = 36 \text{ kHz} \quad (1.28)$$

et dans le cas parallèle :

$$f_{\text{STM } \parallel} = 28 \text{ kHz} \quad (1.29)$$

Sur la base de ces estimations, la plus basse fréquence propre du STM se situe vers 9 kHz.

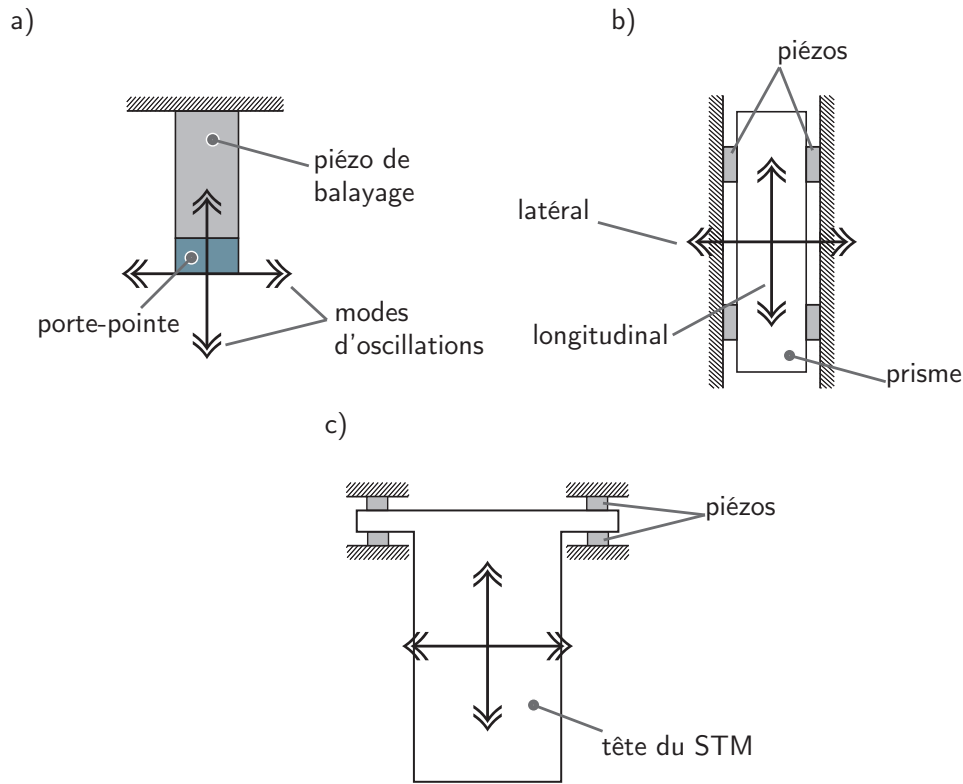


Fig. 1.20: Modes propres des différents éléments de la tête du STM. a) Le piézo de balayage. b) Le prisme du mouvement d'approche. c) La tête du STM.

1.7.6 Câblage électrique

La figure (1.7.6) illustre le montage des câbles électriques du STM. Trois câbles coaxiaux (avec une isolation) connectent respectivement le courant tunnel, la tension tunnel et la tension de réglage de la hauteur z de la pointe. Neuf câbles simples (avec isolation) connectent le piézo-tube de balayage (2 câbles pour x et 2 pour y), deux câbles sont utilisés pour le mouvement d'approche z et trois sont utilisés pour les mouvements latéraux. Dans la chambre du STM les câbles sont interrompus trois fois, d'une part pour limiter le transfert de chaleur entre l'extérieur et l'intérieur du cryostat, et d'autre part pour faciliter la manutention du STM et du cryostat. Les câbles entrent dans la chambre du STM par des traverses de courant se situant au sommet du cryostat. Quatre tubes traversant le réservoir d' ^4He de l'insert assurent le passage et la thermalisation des câbles électriques à l'intérieur du cryostat. Ces tubes débouchent à la base du réservoir d' ^4He . Les câbles sont interrompus une première fois à la base du réservoir d' ^4He : les câbles partant de ce point vers le réservoir d' ^3He sont ancrés thermiquement à la

base du réservoir d' ^4He , et sont enroulés (afin d'assurer leur thermalisation) autour du tube reliant la base du réservoir d' ^4He au sommet du récipient 1 K. Les câbles sont interrompus une deuxième fois au-dessus du récipient 1 K, les câbles partant vers le STM sont ancrés thermiquement sur le récipient 1 K. Les câbles électriques sont interrompus une dernière fois (à l'exception de celui du courant tunnel) sur le STM. Afin de limiter ou de favoriser le transfert de chaleur entre les différents points de connexions des câbles sur le cryostat, différents types de câbles ont été choisis. La première et la seconde section de câbles sont réalisées à l'aide de câbles en acier inoxydable de manière à limiter la charge thermique sur les parties froides du cryostat. A l'inverse, la dernière section (récipient 1 K - STM) est réalisée avec des câbles en cuivre plaqués en argent de façon à thermaliser le STM le plus efficacement possible.

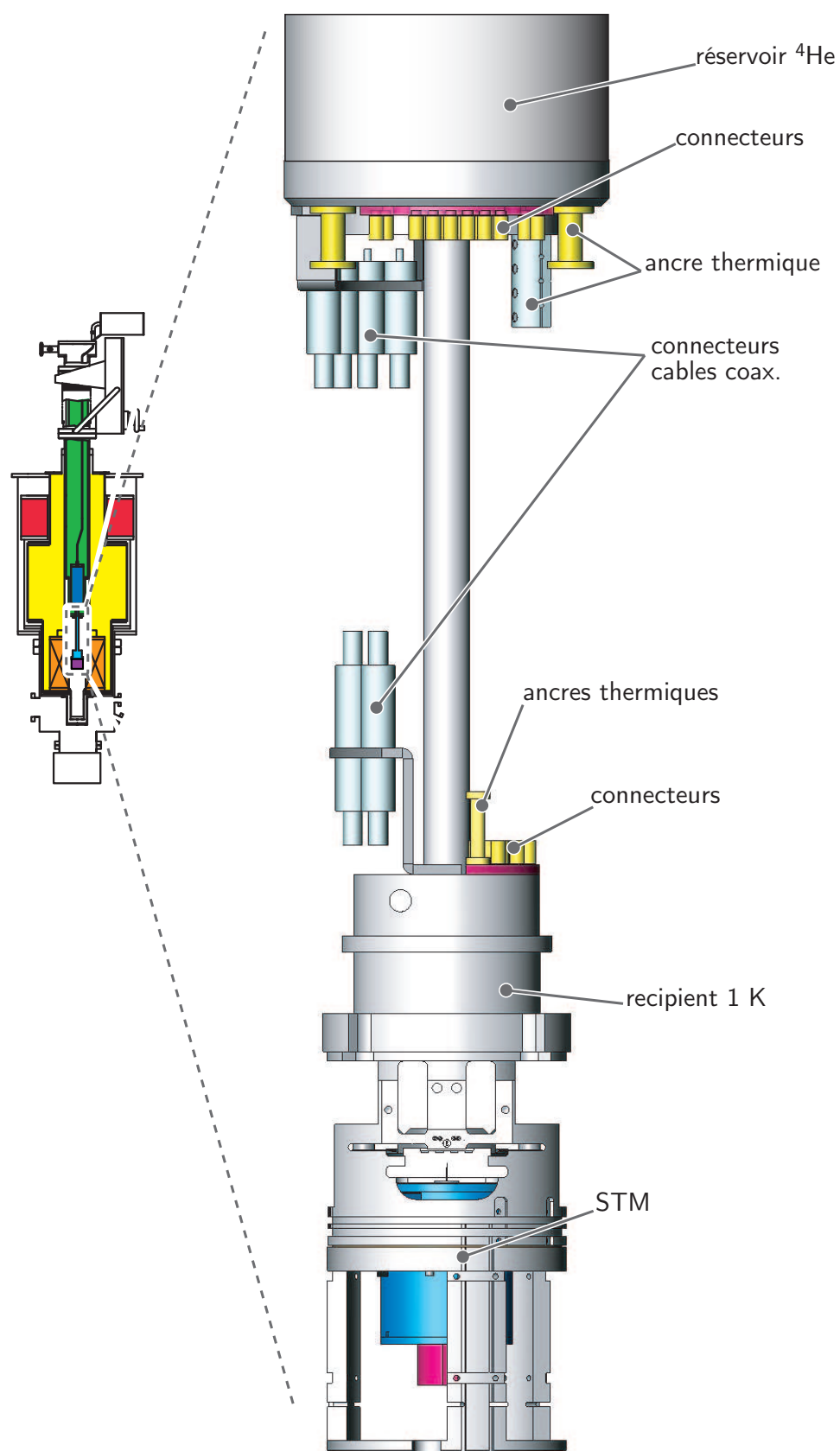


Fig. 1.21: Ancrage thermique des câbles électriques du STM

1.7.7 Matériaux

Ci-dessous, on passe en revue les différents matériaux utilisés lors de la réalisation du STM :

Cuivre : Le cuivre a une bonne conductivité thermique ($401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Ag : $429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), est non-magnétique et est de plus facile à usiner. Ce matériau est utilisé pour la réalisation des pièces A et D (c.f. fig. 1.15) devant assurer une bonne conduction thermique entre le cryostat, le STM et l'échantillon. Dans ce cas, la dilatation thermique n'est pas problématique car le support ne joue pas un rôle direct dans le mouvement du STM. Ces pièces sont dorées afin de réfléchir le rayonnement thermique au maximum.

CuBe : Le cuivre-béryllium (Cu98Be2) est un alliage non-magnétique conservant son élasticité à basse température. Les ressorts sont réalisés en CuBe. Ces derniers (sur le corps du STM et le support D) sont essentiels au fonctionnement du STM. Ils permettent d'ajuster les contraintes mécaniques sur les moteurs (empilements de piézos) du STM, s'ils appuient trop fortement, le STM ne se déplace plus, de même que s'ils sont trop lâche, la cohésion du système n'est pas assurée.

Macor : Le macor est une céramique pouvant être usinée. Elle présente une faible dilatation thermique, est non-conductrice et compatible avec l'UHV. Le corps du STM et les languettes sont réalisés en macor. Le caractère isolant assure qu'il n'y a pas de courant induit lors de la mise en marche des aimants et par suite pas de dissipation thermique due à ces courants (la tête du STM est isolée électriquement de son support). La faible dilatation thermique évite un grippement éventuel du mouvement d'approche.

Piézo-céramique : Les piézos (tube et plaques) sont de type EBL# 1 - PZT-4, comparé aux autres types de piézo-céramiques la dépendance relativement à la température est moins prononcée et la conductivité thermique est supérieure (2.1 W/m K).

Saphir : Le saphir présente une grande dureté, une faible dilatation thermique (comparable à celle des piézo-céramiques et du macor), une isolation électrique et une grande conductibilité thermique à basse température. Les mouvements macroscopiques sont basés sur un fonctionnement de type *stick & slip* des actuateurs piézo-céramiques. La littérature [38] indique que les interfaces de ce type de mouvements doivent être le plus dur et le plus lisse possible. Ainsi, des plaquettes de saphir poli sont utilisées comme matériau d'interface entre les parties fixes et mobiles des piézo-céramiques assurant les mouvements macroscopiques (*i.e.* ailettes du corps du STM, sommet des empilements de piézos et prisme central).

Colles : Trois différents types de colles compatibles UHV sont utilisées.

L'Epotek H27D et l'Epotek H77 sont des résines epoxy respectivement conductrice et isolante. Elles sont utilisées pour l'assemblage des empilements de piézo-céramiques. Divers essais ont montré qu'un bon collage (solidité/rigidité du collage) est réalisé lorsqu'on utilise le moins de colle possible et qu'une contrainte mécanique est appliquée sur les collages lors d'un recuit à 130 °C. Les collages (filament du manipulateur) soumis à de hautes températures (> 1000°C) sont assemblés avec de la colle *Ceramabond 571* recuite à 90 °C.

Câblages électriques : Différents types de câbles électriques sont utilisés selon que le transfert de chaleur doit être favorisé ou non (câble en acier inox ou en cuivre) et que le signal transporté doit être protégé du bruit électronique ambiant (câbles coaxiaux) ou que la transmission des vibrations mécaniques doit être limitée (diamètre du câble). Le tableau (1.7.7) résume les différents types de câbles électriques utilisés :

Type de câble	Modèle	Isolation	Diamètre	Emplacements
coax-inox	Lakeshore cc-ss AWG 32	teflon	1 mm	300 K - ^4He ^4He - ^3He
inox	Advent ss AISI 316	teflon	0.5 mm	300 K - ^4He ^4He - ^3He
coax-cuivre	Cooner Wire Cu 2040-3650F	teflon	1 mm	^3He - STM
cuivre épais	Isotek Cabel UTS 28-7	teflon	0.4 mm 7×0.06 mm	^3He - STM
cuivre mince	-	capton	0.05 mm	piézos STM

Tab. 1.2: Les différents types de câbles utilisés.

1.8 Mise en œuvre du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un assemblage de plusieurs éléments complexes, chacun présentant leurs propres caractéristiques. Afin de valider les options choisies lors de la conception du système, les différents éléments du dispositif expérimental, le STM, les enceintes UHV et le cryostat à ^3He avec ses aimants ont été testés séparément. Ceci afin d'éviter l'influence d'un sous-système sur un autre. Il s'agit alors de caractériser le STM. En particulier, il est nécessaire d'estimer la performance des mouvements macroscopiques de la tête STM en fonction de la température, d'évaluer les modes propres du STM, de calibrer le STM et de tester l'acquisition d'image STM.

Après plusieurs étuvages, le système UHV permet d'atteindre un vide de $8 \cdot 10^{-11}$ mbar. Sans charge thermique (*i.e.* sans le STM et sans le câblage électrique), Le cryostat permet d'atteindre une température de 0.3 K.

1.8.1 Mouvements macroscopiques x , y et z

Dans ce chapitre, on présente une caractérisation des mouvements x , y et z de la tête STM. Ces mouvements ont un débattement de 3 mm selon les directions x et y , et de 10 mm dans la direction z .

Le bon fonctionnement des mouvements x , y et z du STM, présenté à la section 1.7.3, dépend de la contrainte appliquée sur les empilements de piézos. La contrainte adéquate, à appliquer sur le mouvement d'approche, est déterminée de manière empirique à température ambiante. Elle présente le meilleur compromis entre la rigidité du système et l'efficacité du mouvement. L'ajustage de la contrainte est réalisé de la manière suivante : les vis maintenant la lame ressort en CuBe (c.f. fig. 1.17) sont serrées jusqu'à ce que le système soutienne le poids du prisme. A partir de cette situation, un demi-tour de serrage supplémentaire est effectué sur les vis. Afin de caractériser le mouvement d'approche, les deux grandeurs suivantes sont considérées :

- d_{eff} est le déplacement effectif du prisme sur une période du signal (c.f. fig. 1.14) appliqué aux bornes des piézos du mouvement d'approche.
- $U_{\text{décol}}$ est la tension de décollement du prisme (*i.e.* l'amplitude du signal appliqué aux bornes des piézos du mouvement d'approche à partir de laquelle un mouvement macroscopique du prisme est observé.)

Afin de déterminer ces deux grandeurs, une seule des bornes des piézos est connectée à la source de tension. La seconde électrode des piézos est connectée à la masse. Cette limitation provient du fait que la version initiale de la source de tension ne délivre qu'un seul signal. La seconde version de cette source de tension, conformément à la figure (1.14), délivre un signal opposé sur chaque borne des piézos. d_{eff} est déterminée en mesurant le temps de parcours du prisme sur une distance de 10 mm. La translation du prisme s'effectue verticalement dans le sens opposé à la force de gravité. L'amplitude pic à pic du signal appliqué sur une borne des piézos vaut 400 V (*i.e.*

la différence maximale de tension entre les deux électrodes des piézos est de 200 V). d_{eff} permet d'estimer la performance du mouvement z et en particulier, celle des piézos. Le temps t mis par le prisme afin d'effectuer la translation, est reporté dans la table (1.3) en fonction de la période τ du signal appliqué aux bornes des piézos. L'amplitude de déplacement maximale d_{max}

t [s]	τ [s]	d_{eff} [Å]
34 ± 2	$6.0 \cdot 10^{-4}$	1740 ± 300
300 ± 2	$6.0 \cdot 10^{-3}$	2010 ± 240

Tab. 1.3: t est le temps de déplacement du prisme sur une distance de 10 mm. Ce temps t de déplacement correspond à un déplacement d_{eff} du prisme sur une période τ du signal appliqué aux bornes des piézos.

du prisme (*i.e.* pour un empilement de trois piézos) est déterminée à partir des données du fabricant et vaut $d_{\text{max}} = 6000 \text{ Å}$. La différence entre d_{max} et d_{eff} peut se comprendre par le fait que d_{max} est calculée sans contrainte appliquée sur le piézo. Ceci ne correspond pas à la situation expérimentale, car les piézos soutiennent le poids du prisme. De surcroît, d_{max} correspond à une déformation du piézo soumis à une tension fixe. Dans le cas dynamique, les piézos peuvent présenter un certain décalage entre la tension appliquée à leurs bornes et leur déformation. En outre, lors de la transition entre une phase *slip* (c.f. fig. (1.14)) et une phase *stick* l'empilement de piézo peut glisser sur le prisme et, ainsi, conduire à une diminution du déplacement du prisme.

A l'aide de $U_{\text{décol}}$, on estime les conditions limites de fonctionnement (d'un point de vue fonctionnel) du mouvement d'approche en fonction de la température. En effet, l'amplitude de la déformation des piézos pour une tension donnée diminue avec la température. Le fabricant des piézos-céramiques indique que la caractéristique du piézo est linéaire en fonction de la température. $U_{\text{décol}}$ dépend aussi de la direction du mouvement par rapport à la force de gravité. La tension $U_{\text{décol}}$ est déterminée pour un mouvement du prisme s'opposant à la force de gravité. La tension $U_{\text{décol}}$ est reportée dans la table (1.4) en fonction des conditions de mesure :

Température [K]	Pression [mbar]	$U_{\text{décol}}$ [V]
300	P_{atm}	70
300	10^{-5}	70
90	10^{-5}	120

Tab. 1.4: Tension de décollement $U_{\text{décol}}$ du mouvement d'approche de la tête STM.

Il n'y a pas de différences significatives entre un fonctionnement du mouvement d'approche à l'air ou sous vide. Pour une baisse de température de 210 K sous vide (de 300 K à 90 K), la tension $U_{\text{décol}}$ nécessaire afin de réaliser des pas de déplacement de même dimension vaut 120 V, soit une augmentation de 50 V. On peut s'attendre à ce que pour une diminution supplémentaire de la température d'environ 90 K, la tension doit être augmentée d'environ 25 V. On atteindrait, ainsi, une différence maximale de tension entre les bornes des piézos d'environ 150 V, inférieure aux 220 V que peut fournir l'alimentation du mouvement d'approche (cette limite de 220 V est due aux amplificateurs haute tension de l'alimentation).

Le mouvement latéral, étant basé sur le même principe que le mouvement d'approche, présente des performances similaires. Cependant, du fait que les empilements pour les directions x et y sont plus petits (2 piézos au lieu de 3) que ceux du mouvement d'approche, l'amplitude du mouvement, et par suite, sa vitesse pour une tension donnée sont moindres.

1.8.2 Modes propres du microscope

Dans ce paragraphe, on mesure la réponse en fréquence du mouvement de balayage du STM soumis à une excitation extérieure. Pour cette caractérisation, la tête du STM est montée sur son support (c.f. fig. 1.15). Une excitation sinusoïdale, d'une amplitude de 33 V, est appliquée sur l'une des électrodes x du piézo de balayage. La réponse du signal est relevée sur l'une des autres électrodes du piézo de balayage.

La figure (1.22) illustre la réponse en fréquence du mouvement de balayage du STM. Un signal sinusoïdal d'excitation est appliqué sur une électrode de balayage selon la direction x , la réponse est mesurée sur l'une des autres électrodes (z , y_+ et y_-). La réponse en fréquence sur les électrodes y_+ et y_- est similaire. Les premières fréquences de résonance du STM se situent aux alentours de 10 kHz. Ceci est conforme aux estimations de la section 1.7.5.

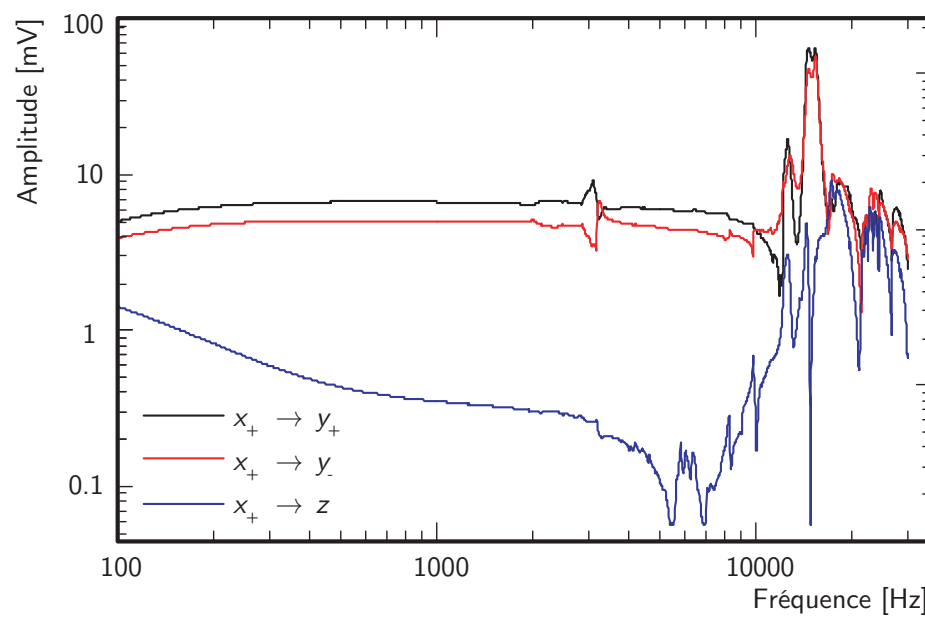


Fig. 1.22: Réponse en fréquence du système de balayage du STM lors d'une excitation par un signal sinusoïdal de 33 V d'amplitude (p.à p.) sur l'électrode de balayage x_+

Prise d'images STM sur Au(111)

La figure (1.8.2) illustre une image STM d'une surface d'Au(111). La surface d'Au(111) a été préparée dans un environnement UHV par plusieurs cycles de bombardement ionique (ion d'Ar) et de recuits. L'image a été réalisée à l'air avec un système d'amortissement sommaire (*i.e.* le STM est placée sur un bloc de mousse sur la table du laboratoire). La pointe du STM est en Pt/Ir. La figure (1.24) illustre la même surface d'Au(111) sur laquelle

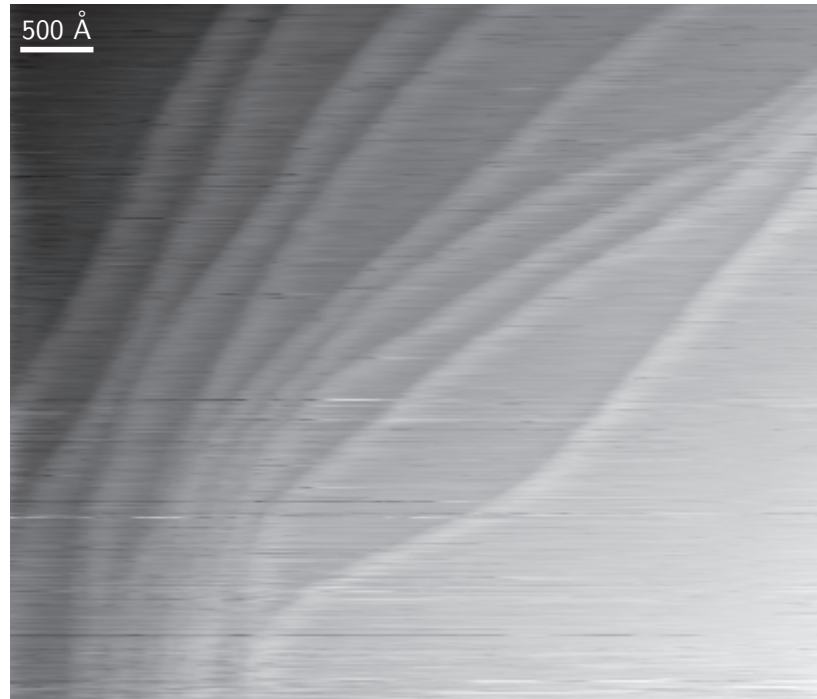


Fig. 1.23: Image STM à courant constant d'Au(111) obtenue à l'air avec le nouveau STM. La calibration du STM est obtenue en partant de la géométrie du piézo et de ses caractéristiques d'usine.

on observe (a) des terrasses séparées par des marches monoatomiques et (b) une ligne coupe à travers la surface qui permet de calibrer le piézo de contrôle de la pointe selon la direction Z . L'Au, sous forme cristalline, a une maille cubique à faces centrées dont l'arrête vaut $a = 4.0782 \text{ Å}$. La distance entre deux plans atomiques d'orientation $\langle 111 \rangle$ vaut $1/\sqrt{3}a = 2.35 \text{ Å}$. Sur la figure (1.24), la distance entre deux terrasses vaut 444 mV, ainsi le facteur de conversion dans la direction z du piézo vaut :

$$\frac{\Delta z}{U} \simeq 5.3 \text{ Å/V}$$

ce qui est relativement proche des caractéristique d'usine du piézo.

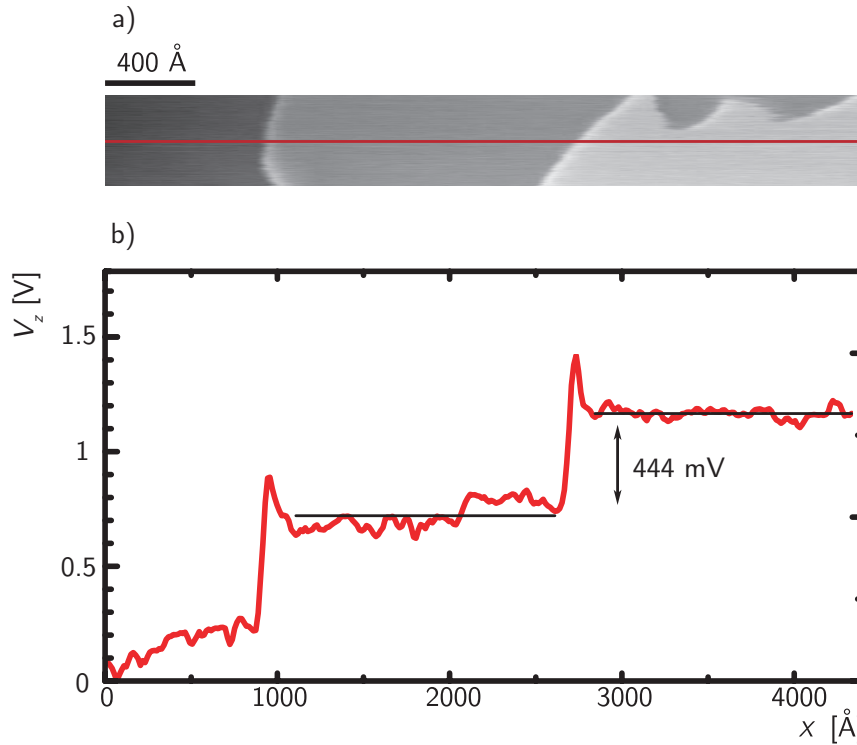


Fig. 1.24: a) Image STM à courant constant de Au(111) obtenue à l'air avec le nouveau STM. On observe des terrasses séparées par des marches monoatomiques. b) Ligne de coupe à travers la surface d'Au(111). La calibration selon les directions x et y du STM est obtenue par la géométrie du piézo de balayage et par ses caractéristiques d'usine.

Perspectives

A ce stade, les différents éléments du nouveau dispositif expérimental sont fonctionnels et ont été caractérisés indépendamment les uns des autres (c.f. section 1.8). Le stade suivant consiste à assembler ces différents éléments et à tester l'ensemble du dispositif expérimental. En particulier, afin d'obtenir un système opérationnel, les étapes suivantes sont nécessaires :

- Montage de la tête du STM sur le cryostat et câblage de la tête du STM (c.f. section 1.7.6).
- Vérification de la stabilité du système complètement monté.
- Tests et calibration du STM à très basse température.

A la suite de ces dernières étapes d'assemblages et de tests, le dispositif expérimental sera prêt à l'emploi. Ce nouvel instrument permettra, par exemple, la mesure des ondes de densité de spin (oscillations RKKY) présentes dans le voisinage d'impuretés magnétiques sur des surfaces métalliques non-magnétiques. Un des premier système étudié pourrai être des atomes isolés de Co sur une surface de Cu(111) ou Ag(111).

2. Propriétés magnétiques d'impuretés de Fe et de Ni sur des métaux alcalins et du Cu(100)

Les propriétés des alliages dilués constitués d'un métal de transition et d'un métal non-magnétique dépendent fortement des interactions entre les différents éléments de l'alliage. Une grande variété de phénomènes a été observée pour des éléments $3d$ dilués dans un métal non-magnétique (effet Kondo, fluctuation de spin, moment magnétique élevé). Ces différents phénomènes ont en commun une interaction entre des états magnétiques localisés sur les impuretés de type d et les électrons de l'hôte [39]. Ces propriétés physiques sont liées à la compétition entre les corrélations électroniques des électrons de type d et la superposition des orbitales. Par exemple, dans les alliages dilués de Fe-Cu et de Co-Cu, l'interaction entre les électrons de l'hôte et les états $3d$ des impuretés résulte en un état fondamental non-magnétique. L'existence d'un moment magnétique localisé dépend de la température et de l'intensité de l'interaction [39, 40, 41]. Les modèles développés par Friedel [1] et par Anderson [2] adressent le cas d'impuretés de type d diluées dans un hôte métallique non-magnétique.

Dans ce chapitre, on étudie les propriétés magnétiques d'impuretés magnétiques de type $3d$ (Fe et Ni) sur des substrats métalliques non-magnétiques (K, Na, Li, Cu). Une impureté de type $3d$ isolée sur une surface métallique peut être considérée comme une étape intermédiaire entre deux systèmes largement étudiés : le magnétisme d'un atome isolé en phase gazeuse [42] et celui d'atomes dilués dans un hôte métallique. Il s'agit d'appréhender l'interaction entre des états $3d$ des métaux de transition et les états de valence de leur hôte afin de déterminer l'influence de cette interaction sur les propriétés magnétiques des métaux de transition.

Des études menées par STM ont montré que la température de Kondo d'impuretés de Co sur des surfaces de Cu(100), Cu(111), Ag(100), Ag(111) et Au(111) augmente avec la densité électronique du substrat et qu'elle est liée à l'orientation cristalline de la surface du substrat [43]. La spectroscopie STM à basse température (c.f. section 1.1.3) est un instrument d'analyse

très performant dans ce champ expérimental car elle permet non seulement la caractérisation structurale et électronique des impuretés [44, 45, 46, 47] mais aussi la manipulation individuelle de leur aimantation [48]. Dans ce chapitre, on présente une méthode complémentaire à la spectroscopie STM afin d'étudier les impuretés magnétiques déposées sur un substrat métallique non-magnétique. Il s'agit du dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD). Cette technique offre une information complémentaire à la spectroscopie STM. Elle permet, en sondant directement la structure électronique des impuretés avec une sensibilité chimique [49, 50], de déterminer de manière quantitative les moments magnétiques de spin et orbital de l'impureté. Sa grande sensibilité à la surface présente de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnellement employées pour l'études de tels systèmes (par exemple : susceptibilité magnétique, résistivité, résonance paramagnétique électronique).

On choisit un système modèle où des impuretés de type $3d$ (Fe et Ni) sont déposées sur un hôte de type sp et dont la structure électronique, à l'instar du modèle de Friedel et d'Anderson, s'approche de celle d'un gaz d'électron de Fermi. Les métaux alcalins, grâce à leur bande de conduction de type exclusivement sp et à leur faible champ cristallin, constituent l'hôte idéal pour ce type d'études [51]. De surcroît, leur densité d'états électroniques varie fortement en fonction du volume atomique, permettant ainsi une observation graduelle des effets d'hybridation entre les impuretés et l'hôte. Le moment magnétique attribué aux impuretés de Fe dans les métaux alcalins a été récemment l'objet d'un débat entre expérimentateurs [52, 53] et théoriciens [54, 55]. Ceci du fait que la valeur mesurée de moment magnétique du Fe dans le Cs, K et Na dépasse largement le moment typique du Fe dans les alliages métalliques [52, 53, 56, 57, 58, 59]. Par la suite, on montre que la spectroscopie XAS et XMCD permet de donner une solution à ce débat et d'acquérir davantage d'informations sur ces systèmes. En particulier, on démontre l'influence de la densité électronique de l'hôte sur l'aimantation locale des impuretés $3d$.

2.1 Impuretés magnétiques

De nombreux aspects physiques entrent en compte afin de comprendre l'interaction entre les impuretés et leur hôte : le niveau de localisation des électrons de valence, l'influence de la brisure de symétrie à la surface sur les propriétés électroniques et l'intensité de l'interaction avec l'hôte. Les aspects principaux discutés dans cette étude sont la localisation et la délocalisation de moments magnétiques dans les impuretés ainsi que leur intensité.

2.1.1 Magnétisme atomique

Certains des systèmes étudiés présentent de fortes caractéristiques atomiques. Leur description est donc basée sur l'hamiltonien d'un atome à N -électrons. Dans la restriction d'un opérateur à un électron, l'hamiltonien s'exprime comme la somme de plusieurs termes :

$$H = H_{\text{ciné}} + H_{e\text{-noyau}} + H_{e-e} + H_{\text{spin-orbite}} + H_Z \quad (2.1)$$

où $H_{\text{ciné}}$ est l'énergie cinétique des électrons, $H_{e\text{-noyau}}$ est le terme de Coulomb entre le noyau et les électrons, H_{e-e} est le terme de Coulomb entre les électrons et $H_{\text{spin-orbite}}$ est l'interaction spin-orbite des électrons et H_Z est le terme de Zeeman contenant l'interaction avec un champ magnétique extérieur.

L'arrangement des électrons dans une couche est déterminé par le principe de Pauli, la compétition entre l'interaction Coulombienne, l'interaction spin-orbite et le terme de Zeeman. Le principe de Pauli interdit l'occupation d'un niveau orbital par des électrons de même spin. Ceci tend à ce que les électrons avec des spins parallèles occupent les états les plus faibles en énergie. Cette tendance conduit à obtenir le spin total S le plus élevé possible. La répulsion de Coulomb éloigne, le plus possible, les électrons les uns des autres et maximise ainsi le moment orbital-total L . L'interaction spin-orbite dirige le couplage entre le spin total S et le moment orbital total L . Ainsi, lorsque le nombre d'états occupés sur une couche est inférieur à celui des états vacants, le moment de spin et le moment orbital sont parallèles. A contrario, lorsque le nombre d'états occupés sur une couche est supérieure à celui des états vacants, le moment orbital et le moment de spin sont anti-parallèles. Ces tendances sont résumées par les règles de Hund :

- 1 :** L'état fondamental maximise le spin de la particule ($2S + 1$) tout en respectant le principe de Pauli.
- 2 :** L'état fondamental maximise le moment magnétique orbital ($2L + 1$) de la particule, en respectant la première règle du Hund.
- 3 :**
 - Si le nombre d'états occupés sur une couche est inférieur à celui des états vacants, alors L et S sont couplés parallèlement et $J = |L + S|$
 - Si le nombre d'états occupés sur la couche est supérieur au nombre d'états vacants, L et S sont couplés anti-parallèlement et : $J = |L - S|$.

Chaque configuration ainsi obtenue est notée : $^{2S+1}L_J$, où S est le spin total en valeur absolue de la configuration, J est le moment cinétique total et L est le moment magnétique total en valeur absolue. Ce dernier peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, ... qui correspondent en notation spectroscopique à respectivement S, P, D, F, G, \dots

Dans le cas où l'atome est plongé dans un champ magnétique, le terme de Zeeman H_Z s'ajoute à l'hamiltonien atomique. Il apparaît comme une perturbation de l'hamiltonien atomique lorsque la contribution due au champ

Elément	Configuration	J	L	S	g_J	$g_J \sqrt{J(J+1)}$	Etat fondamental
Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$	4	2	2	3/2	6.71	5D_4
Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$	4	3	1	5/4	5.59	3F_4

Tab. 2.1: Configurations électroniques et magnétiques du Fe et du Ni sous forme atomique. J est le moment cinétique total de l'atome, L est le moment cinétique orbital total de l'atome, S est le spin total de l'atome, g_J est le facteur de Landé

magnétique est faible relativement au couplage spin-orbite. L'interaction de Zeeman lève la dégénérescence sur les niveaux J et produit les sous-niveaux m (m est le nombre quantique magnétique et prend les valeurs $m = -J, \dots, J$). La différence en énergie entre deux sous-niveaux successifs vaut :

$$\Delta E = 2 \mu_B g_J B \quad (2.2)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr et g_J est le facteur de Landé.

Le tableau (2.1) résume la configuration atomique de l'état fondamental du Fe et du Ni en phase gazeuse.

2.1.2 Modèle d'Anderson

Lorsque des atomes sont dilués dans un hôte métallique, on ne peut plus considérer les atomes comme étant isolés. Ainsi, il faut ajouter à l'hamiltonien atomique les interactions de l'atome avec son hôte. Le modèle d'Anderson considère un état atomique de type d interagissant avec un gaz d'électrons de Fermi. L'hamiltonien du problème se présente sous la forme :

$$H = H_{\text{él. libre}} + H_{\text{état } d} + H_{\text{corr}} + H_{sd} \quad (2.3)$$

Les différents termes de l'hamiltonien du modèle d'Anderson sont décrits dans le cadre de la seconde quantification. $H_{\text{él. libre}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_k n_{\mathbf{k}, \sigma}$ est l'énergie du gaz d'électrons libres, où ϵ_k est l'énergie d'un électron libre de moment k , $n_{\mathbf{k}, \sigma} = c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}$ est le nombre d'électrons libres ($c_{\mathbf{k}, \sigma}$ et $c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ de la bande de conduction et de moment \mathbf{k} , dans la suite l'indice d indique la création ou l'annihilation d'un électron sur un état d). $H_{\text{état } d} = E(n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow})$ est l'énergie d'un état d non perturbé (avec E l'énergie de l'état d). $H_{\text{corr}} = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$ est le terme de Coulomb entre les électrons d'un état d (U est l'interaction de Coulomb, $n_{d\uparrow/\downarrow}$ est le nombre d'électrons spin up/down). $H_{sd} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{d, \mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{d, \sigma} + c_{d, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma})$ est le terme de mélange de l'état d avec les états s du gaz électronique. Dans cette approche, l'énergie d'interaction entre les électrons libres est négligée, de même que celle entre électron de type d . Sans interaction avec les états du gaz d'électrons libres, on se re-

trouve dans le modèle atomique. L'état d de spin down (choix arbitraire) à une énergie E et l'état de spin up à l'énergie $E + U$. L'interaction de l'état d avec le gaz d'électrons libres hybride l'état atomique d . L'élargissement en énergie de l'état d que l'on peut considérer comme un état virtuel lié (VBS [1]) est caractérisé par une largeur Δ (c.f. fig. (2.1)), un temps de vie fini et un déplacement en énergie. Le VBS de spin down a l'énergie $E + U\langle n_{\downarrow} \rangle$ ($\langle n \rangle$ est le nombre d'occupation moyen de l'état considéré) et le VBS de spin up a l'énergie $E + U\langle n_{\uparrow} \rangle$. Dans le cadre du modèle d'Anderson, la largeur du VBS est donnée par :

$$\Delta = \pi \langle V_{d,\mathbf{k}}^2 \rangle \rho(E) \quad (2.4)$$

où $\rho(E)$ est la densité d'états électroniques du substrat. Lorsque Δ devient suffisamment grand ou lorsque la différence en énergie des niveaux spin up et down $U (\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle)$ se réduit, alors le spin total du système considéré à la figure (2.1) peut varier de $1/2$ à 0 , soit par occupation de l'état spin up, soit par des processus de retournement électronique induit par des excitations de

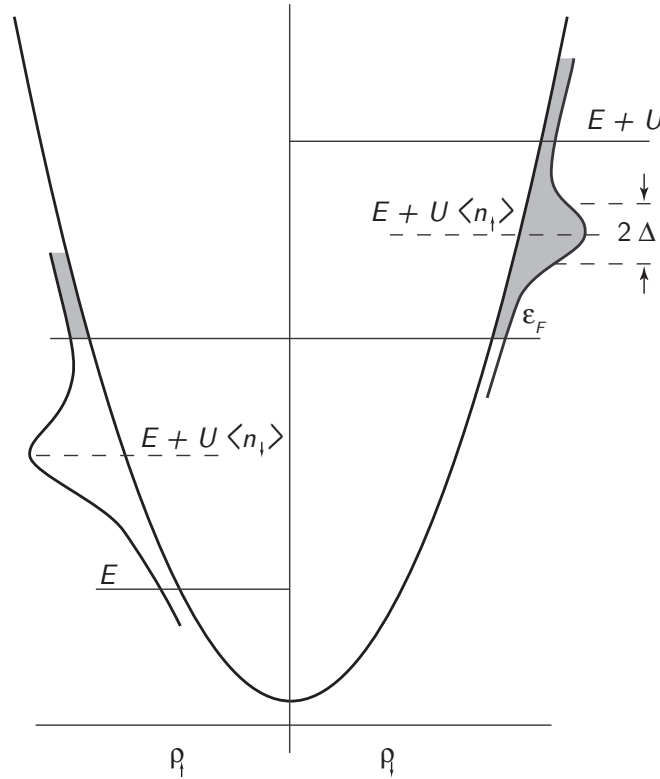


Fig. 2.1: Distribution de la densité d'état dans le cas magnétique. Les "bosses" en $E + U\langle n_{\downarrow} \rangle$ pour le spin down et $E + U\langle n_{\uparrow} \rangle$ pour le spin up sont les états d virtuels d'une largeur de 2Δ . Le nombre des électrons $\langle n_{\downarrow} \rangle$ et $\langle n_{\uparrow} \rangle$ occupant les VBS est compté à partir de la partie non-grisée, en-dessous du niveau de Fermi. Source : Anderson [2]

basse énergie du gaz électronique. Les paramètres fondamentaux gouvernant l'existence d'un moment magnétique localisé dans ce modèle sont la densité d'états électroniques $\rho(E)$ du substrat et l'interaction d'échange $V_{d,k}$ entre l'état d et les états s du substrat.

A l'instar du critère de Stoner pour le ferromagnétisme, Coqlin et Blandin ont proposé une condition déterminant l'existence d'un moment magnétique localisé [60] :

$$In_{\text{loc}}(E_F) > 1 \quad (2.5)$$

où I est l'interaction d'échange entre le l'impureté et l'hôte et $n_{\text{loc}}(E_F)$ est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi de l'impureté.

Papanikolaou *et al.* [61, 62] ont étudié à l'aide du modèle du jellium et de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) les propriétés magnétiques d'impuretés de substitution de type $3d$ et $4d$ dans les métaux nobles. Ils ont déterminé une densité critique ρ_c du jellium en-dessous de laquelle le système est magnétique et ont remarqué que pour une série donnée ($3d$ ou $4d$), l'intégrale d'échange I varie peu d'un élément à l'autre. Les impuretés dont la couche d est à moitié pleine ont une plus grande tendance à être polarisées en spin et sont magnétiques sur une plus grande plage de densité du jellium. La figure (2.2) résume leurs résultats pour les états $3d$ et $4d$. Les impuretés de Fe diluées présentent un moment magnétique pour des densités

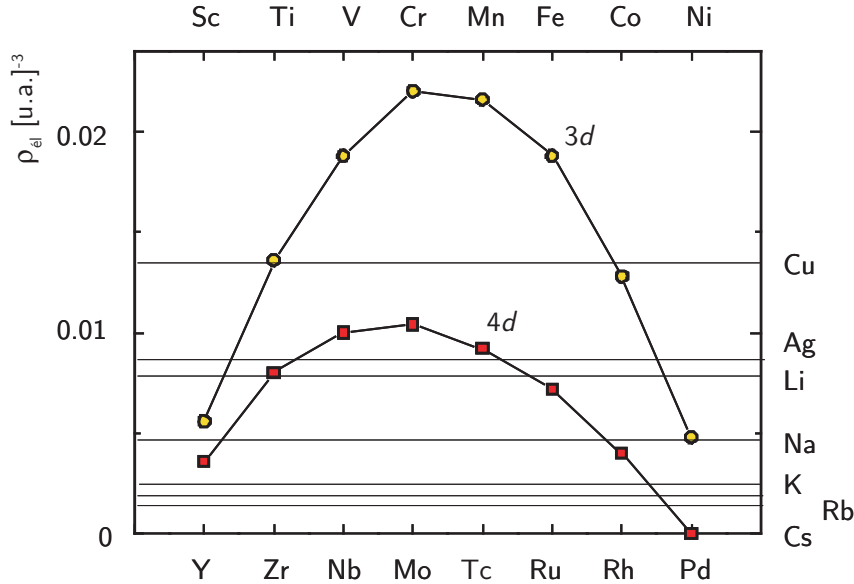


Fig. 2.2: En abscisse les éléments de type $3d$ (en haut) et $4d$ (en bas) et en ordonnée la densité du jellium de l'hôte. Les courbes définissent la densité critique du jellium à partir de laquelle une impureté de type $3d$ (ou $4d$) n'est plus magnétique. Sur l'ordonnée de droite sont reportés la densité du jellium de différents hôtes. Source : Papanikolaou *et al.* [61]

élevées du jellium. Le Ni présente un moment magnétique pour des densités inférieures à celle du Na. Selon ces calculs [61, 62], le Ni dans le Na, Li et Cu est non-magnétique. La différence entre le Fe et le Ni s'explique par les différents taux d'occupation des états d dans ces deux cas. Le Fe et le Ni se présentent comme des candidats idéaux pour la vérification de la stabilité du moment magnétique d'impuretés isolées et diluées à la surface d'un métal non-magnétique.

2.2 Spectroscopie par absorption de rayons X polarisés circulairement

Dans cette section, les techniques d'absorption de rayons X (XAS) et spectroscopie par absorption de rayons X polarisés circulairement (XMCD) sont introduites brièvement. Pour une description plus détaillées, on se reportera aux ouvrages de références [49, 63, 64, 65].

2.2.1 Absorption des rayons X

Lorsqu'un faisceau monochromatique d'intensité I_0 de photons d'énergie $\hbar\omega$ est dirigé sur un échantillon d'épaisseur d , une partie des photons est absorbée par l'échantillon. L'intensité du faisceau après le passage à travers l'échantillon est donné par

$$I = I_0 \exp -\mu(x) \quad (2.6)$$

où μ est le coefficient d'absorption de l'échantillon. L'absorption du photon produit un courant photoélectrique qui peut être mesuré. Le taux d'électrons $Y(\omega)$ obtenu est proportionnel au coefficient d'absorption $\mu(\omega)$. Les résultats obtenus par des mesures d'absorption sont similaires à ceux obtenus par des mesures standards de transmission [66, 67]. De plus, les mesures d'absorptions ne sont pas limitées par l'épaisseur de l'échantillon contrairement aux mesures de transmission. Le coefficient d'absorption dépend de l'énergie du faisceau. Lorsque l'énergie des photons dépasse l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'échantillon, on mesure des pics intenses d'absorption (c.f. fig 2.3) soit en mesurant le courant d'électron émis par l'échantillon, soit en mesurant le taux de fluorescence dû aux processus de relaxation des électrons. Dans cette étude, on mesure le courant total de photoémission de l'échantillon qui est directement proportionnel au coefficient d'absorption. Cette mesure permet donc l'application des règles de somme reliant les effets dichroïques au moment magnétique de l'échantillon (c.f. section 2.2.2). De plus, comme le démontrent les mesures présentées à la section 2.4, la détection du courant total présente une très grande sensibilité à la surface. La sensibilité chimique de la mesure est donnée par la position des pics d'absorption en fonction de l'énergie des photons du faisceau incident. La

variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie des photons incidents $\hbar\omega$ autour d'un seuil d'excitation (*i.e.* la forme du spectre) donne une information de type chimique supplémentaire et permet sous certaines conditions de déterminer l'état de valence des éléments étudiés.

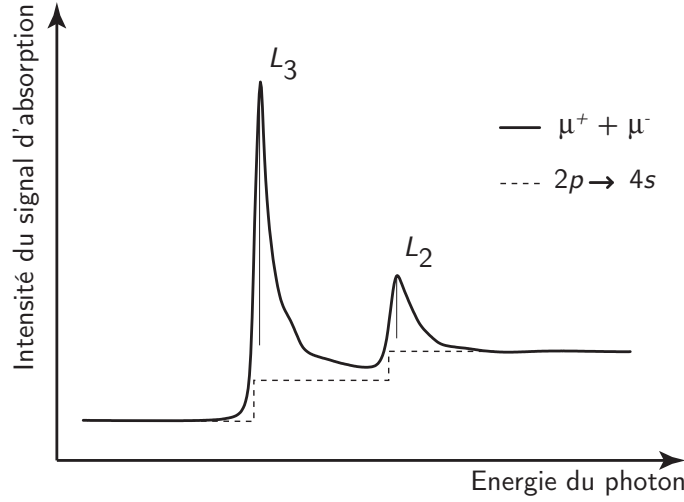


Fig. 2.3: Spectre XAS du Co massif. La courbe en trait interrompu représente le signal dû aux transition $2p \rightarrow 4s$.

2.2.2 Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X

Le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD) est une technique de spectroscopie par absorption utilisant une lumière polarisée circulairement. L'absorption de photons polarisés circulairement par un échantillon magnétique dépend de l'orientation de l'aimantation relativement à la direction de polarisation de la lumière. La mesure XMCD est définie comme la différence des coefficients d'absorption entre une orientation parallèle et antiparallèle de l'aimantation de l'échantillon par rapport à l'hélicité de la polarisation de la lumière incidente (c.f. fig. (2.4)). Les règles de sélections dipolaires imposent pour les métaux de transition $3d$ les transitions suivantes :

$$\begin{aligned} K : 1s &\rightarrow 4p_{1/2} \\ L_2 : 2p_{1/2} &\rightarrow 3d_{3/2}, 4s \\ L_3 : 2p_{3/2} &\rightarrow 3d_{3/2,5/2}, 4s \end{aligned}$$

Les indices représentent le moment cinétique total (nombre quantique j). Dans cette étude, on s'intéresse aux processus d'absorption et aux effets dichroïques aux seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition. En excitant des électrons des niveaux de cœur $2p$ dans les états vides $3d$, on sonde les propriétés électroniques et magnétiques des états responsables de la plupart des effets magnétiques dans les métaux de transition.

Un modèle simple, en deux étapes, propose une image intuitive des phénomènes physiques entrant en action aux seuil $L_{2,3}$ des métaux de transition. Dans une première phase, un photon excite un électron de cœur polarisé en spin. Dans la seconde phase, la bande de valence se comporte comme un filtre à spin. Dans ce modèle, les deux étapes sont considérées indépendantes.

Sous l'effet de l'interaction spin-orbite le seuil L se sépare en deux sous-niveaux noté L_2 et L_3 correspondant aux niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. La différence d'énergie entre les deux niveaux (proportionnelle à l'interaction spin-orbite) est de l'ordre de 10-20 eV pour les métaux de transition $3d$. En raison du couplage spin-orbite, le spin des états $2p$ est couplé au moment orbital. Ainsi, le moment de spin s et le moment orbital l sont parallèles au seuil L_3 et antiparallèles au seuil L_2 . Grâce à la conservation du spin lors de processus de photoexcitations et aux règles de sélection dipolaire au seuil L_3 , l'absorption de photons polarisés circulairement avec une hélicité ± 1 avantage l'excitation de photoélectrons de spin up. A l'inverse, au seuil L_2 , ce sont les photoélectrons de spin down qui seront majoritairement excités. En renversant la polarisation des photons incidents, les photoélectrons sont polarisés dans des proportions inverses. La bande de valence agit comme un filtre de spin dès qu'il existe une différence de population entre les états de spin up et de spin down. Ceci est le cas dans les matériaux ferromagnétiques ou les agrégats paramagnétiques ou superparamagnétiques en présence d'un fort champ magnétique extérieur. Ce modèle montre que les deux paramètres critiques du dichroïsme magnétique sont le couplage spin-orbite et le couplage d'échange de la bande de valence. Dans ce modèle, la direction de l'aimantation est fixée de sorte que le dichroïsme magnétique est la différence d'absorption entre une lumière polarisée circulairement à gauche et à droite. La mesure effectuée dans cette configuration est équivalente à celle où la polarisation de la lumière est fixée et la direction de l'aimantation renversée [68].

Règles de somme

Le mécanisme en deux étapes montre intuitivement que l'intégrale de l'intensité du signal dichroïque aux seuils L_3 et L_2 est reliée au moment orbital du système. A l'inverse, la différence entre l'intensité intégrée aux deux seuils est liée au moment de spin. Deux règles de somme [69, 70, 71, 72] relient, pour une espèce chimique donnée, les mesures XAS et XMCD aux valeurs moyennes des opérateurs du moment orbital, du moment de spin et du dipôle magnétique de spin. La section efficace d'absorption non-polarisée (isotropique) est proportionnelle au nombre de trous n_h de la couche vers laquelle le photoélectron effectue la transition [73]. De plus, les coefficients d'absorption expérimentaux μ^{exp} sont reliés aux valeurs théoriques par :

$$\mu^{exp} = C \cos^2 \alpha \mu \quad (2.7)$$

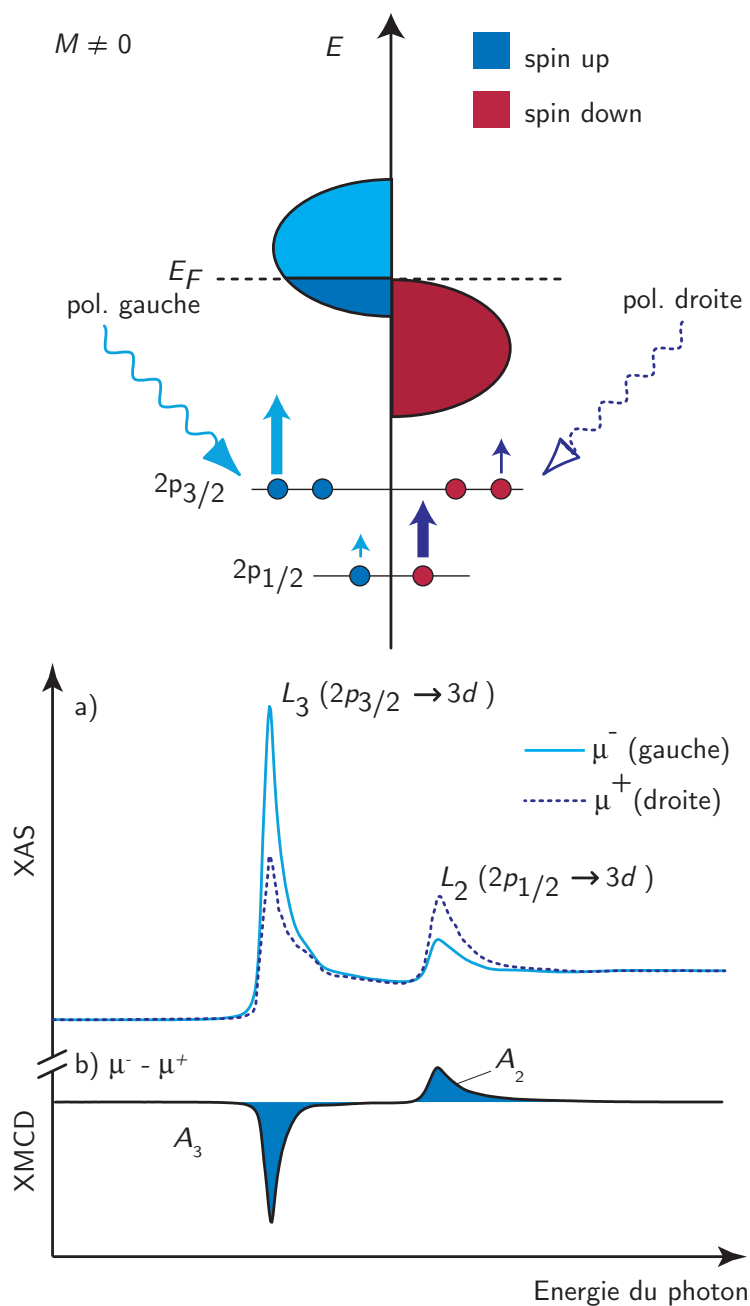


Fig. 2.4: Mécanisme en deux étapes. a) Spectres XAS du Co massif réalisés avec une lumière polarisée circulairement. b) Signal dichroïque obtenu par la différence des spectres en (a).

où C est le degré de polarisation circulaire de la lumière incidente, α est l'angle entre le faisceau de photon incident et la direction d'aimantation de l'échantillon.

La règle de somme orbitale relie la valeur moyenne de l'opérateur du moment orbital L_P (P indiquant la direction déterminée par le faisceau de photons incident) d'une couche donnée à l'intégrale du spectre d'absorption XMCD sur les niveaux de cœur L_2 et L_3 d'un échantillon ferro ou ferromagnétique orienté magnétiquement [69, 70]. Le moment orbital de la couche d est donné par :

$$\frac{1}{2n_h} \langle L_P \rangle = \frac{\int_{L_3+L_2} dE(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{L_3+L_2} dE(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \quad (2.8)$$

où n_h est le nombre de trous dans la couche d . Le dénominateur du terme de droite est la normalisation relativement à un spectre d'absorption non-polarisé (μ^0 est le coefficient d'absorption pour une lumière polarisée linéairement que l'on peut approximer par la moyenne entre μ^+ et μ^-).

La règle de somme de spin relie la mesure XMCD à la valeur moyenne de l'opérateur de spin total S_P et à la valeur moyenne de l'opérateur du dipôle magnétique intra-atomique T_P d'une couche donnée [71] :

$$\frac{2}{3n_h} \left(\langle S_P \rangle + \frac{7}{2} \langle T_P \rangle \right) = \frac{\int_{L_3} dE(\mu^+ - \mu^-) - 2 \int_{L_2} dE(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{L_3+L_2} dE(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \quad (2.9)$$

L'équation (2.9) ne donne pas directement le moment magnétique de spin mais plutôt un moment magnétique de spin effectif. Le moment magnétique dipolaire est une mesure locale de l'anisotropie de la densité spatiale de spin. Cette anisotropie peut provenir du champ cristallin ou de l'interaction spin-orbite et elle est normalement négligeable dans les métaux massifs. Généralement, il n'est pas possible de négliger la contribution du dipôle magnétique (en particulier dans les systèmes de basse dimensionnalité [74]).

Lorsqu'on évalue les intégrales de l'équation (2.9), il subsiste une ambiguïté quant aux choix des bornes d'intégrations. En effet les deux seuils (L_2, L_3) peuvent dans une certaine limite se superposer. Cette borne, dans les calculs effectués par la suite, est fixée au début du seuil L_2 [75]. Afin de déterminer de manière absolue $\langle L_P \rangle$ et $\langle S_P \rangle$, une estimation de l'intégrale $\int(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)$ est nécessaire. Afin de seulement considérer les transitions $2p \rightarrow 3d$, la contribution due aux transitions $2p \rightarrow 4s$ est éliminée des spectres d'absorptions. D'une manière générale, on suppose que cette

contribution est de la forme présenté sur la figure (2.3) par la ligne en trait discontinu. Dans les équations (2.8) et (2.9), l'aimantation de l'échantillon est supposée saturée. Cette condition n'est pas toujours satisfaite lors des mesures expérimentales. Il est, toutefois possible de définir un rapport R indépendant des incertitudes liées à la normalisation par le spectre isotrope $\mu^+ + \mu^- + \mu^0$ et à la saturation de l'aimantation dans les équations (2.8) et (2.9) :

$$R = \frac{\langle L_P \rangle}{2(\langle S_P \rangle + 7\langle T_P \rangle)} = \frac{2}{3} \frac{\Delta A_3 + \Delta A_2}{\Delta A_3 - 2\Delta A_2} \quad (2.10)$$

où ΔA_2 et ΔA_3 sont les intégrales du signal XMCD aux seuils $L_{2,3}$ respectivement (c.f fig.(2.4)). R représente le rapport entre le moment orbital et le moment de spin effectif. Il dépend uniquement de la répartition de poids spectraux aux seuils $L_{2,3}$ dans le spectre XMCD. Pour un système donné, R permet de comparer, relativement, la variation du moment orbital par rapport à celle du moment de spin effectif.

2.3 Dispositif expérimental

Les mesures XAS et XMCD présentées dans ce chapitre sont réalisées sur la ligne de rayonnement synchrotron ID8 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France). Ce dispositif expérimental est spécialement conçu pour les études d'absorption de rayons X en fonction de la polarisation du faisceau de rayons X. ID8 permet les mesures d'absorption à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatique. La gamme d'énergie couverte par le faisceau varie de 400 eV à 1600 eV. Les onduleurs de la ligne permettent de polariser circulairement ou linéairement le faisceau de rayons X. Le degré de polarisation atteint 99%. La surface éclairée par le faisceau, à la position de l'échantillon, présente une section rectangulaire de $0.1 \times 1 \text{ mm}^2$ de superficie. Le flux est de 10^{12} photons/s à 850 eV. La résolution en énergie, donnée par un monochromateur de type Dragon [76], vaut $\delta E/E = 5 \cdot 10^{-4}$ à 850 eV.

L'échantillon est placé dans un environnement UHV se composant d'une chambre de préparation permettant le nettoyage de l'échantillon et la croissance épitaxiale et d'une chambre de mesure contenant un aimant supraconducteur et un cryostat à hélium liquide. Lors de la mesure l'échantillon est transféré dans la chambre de mesure et est fixé sur le cryostat. La face libre de l'échantillon forme un plan vertical, l'échantillon est librement orientable selon un axe vertical. L'échantillon peut être refroidi jusqu'à 5 K. La figure (2.5) illustre un schéma du système de mesure sur ID8.

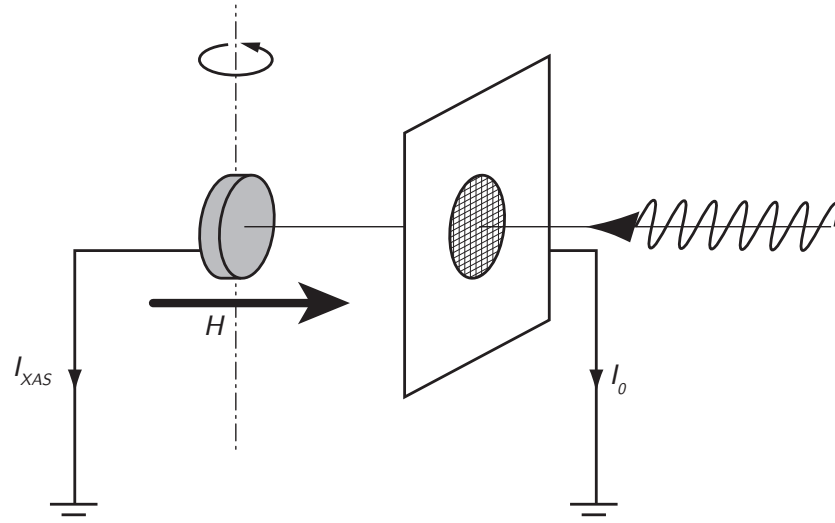


Fig. 2.5: Schéma du système de mesure sur ID8. L'échantillon est orientable selon un axe vertical, le champ magnétique H est colinéaire au faisceau. Une grille en Au permet de mesurer l'intensité du faisceau I_0 en fonction de l'énergie afin de normaliser la mesure I_{XAS} .

2.4 Impuretés de Fe & Ni sur des métaux alcalins et Cu(100)

Dans cette section, on étudie les propriétés électroniques d'impuretés isolées de Fe et de Ni sur différents substrats métalliques (K, Na, Li et Cu) en fonction de leur densité d'électrons de conduction. En particulier, on s'intéresse au degré de localisation des états d des impuretés. D'après le modèle d'Anderson, on s'attend à ce que les états soient localisés pour des hôtes dont la densité électronique est faible. Le degré de localisation des états d des impuretés, de même que leur configuration électronique, sont étudiés par le biais de mesures XAS et XMCD. L'absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ donne une information sur les états vides de la sous-couche $3d$.

Le monocristal de Cu (100) est nettoyé, dans un environnement à ultra haut vide (UHV), par plusieurs cycles de bombardement ionique (Ar) et de recuit. Les couches de K, Na et Li sont déposées par épitaxie de jet moléculaire (MBE) sur la surface de Cu(100). Afin d'obtenir des impuretés atomiques isolées, le Fe et le Ni sont évaporés en très faibles quantités sur ces substrats à une température de 10 K. A cette température, la diffusion due à l'activation thermique est inhibée et la croissance du système est due aux phénomènes de croissance statistique [77, 78]. Dans le régime de croissance statistique, les recouvrements compris entre 0.002 et 0.015 MC correspondent à des impuretés isolées et distribuées de manière aléatoire sur le substrat. La pression dans l'enceinte UHV est inférieure à $2 \cdot 10^{-10}$ mbar

durant le dépôt des métaux sur l'échantillon. La contamination due aux gaz résiduels est vérifiée avant et après le dépôt en mesurant l'intensité du signal d'absorption au seuil K de l'oxygène (525-550 eV). La différence d'intensité entre ces deux mesures est inférieure à la résolution du système expérimental indiquant qu'il n'y a pas de contamination détectable de l'échantillon. La calibration du dépôt de métaux de transition est réalisée en mesurant une courbe d'aimantation de l'échantillon. Cette courbe présente un brusque changement de forme lorsque le recouvrement de Fe atteint 2 MC. Le même comportement est observé lorsque le Ni atteint un recouvrement de 5 MC [79, 80].

2.4.1 Etats de valence du Fe et du Ni

La figure (2.6) reporte les spectres d'absorption de rayons X mesurés aux seuils $L_{2,3}$ d'impuretés de Fe (colonne de gauche) sur du K, Na, Li et Cu(100). La colonne de droite illustre les résultats obtenus pour des impuretés de Ni sur les mêmes substrats que le Fe. La table (2.2) indique le taux de recouvrement des impuretés de Fe et de Ni en fonction du substrat : La

Substrat	θ_{Fe} [MC]	θ_{Ni} [MC]
K	0.03	0.004
Na	0.03	0.004
Li	0.02	0.005
Cu(100)	0.016	0.005

Tab. 2.2: Taux de recouvrement des impuretés de Fe et de Ni sur les différents substrats.

température de dépôt des impuretés ainsi que leur faible taux de recouvrement assurent que les impuretés sont distribuées de manière aléatoire sur le substrat. Les mesures XAS sont effectuées à l'aide d'une lumière polarisée circulairement selon deux hélicités sous un champ magnétique de 7 Tesla colinéaire au faisceau incident. Les spectres mesurés avec une hélicité parallèle au champ magnétique sont notés I_+ et ceux mesurés avec une hélicité anti-parallèle au champ magnétique sont notés I_- . Chaque paire de spectre XAS est normalisée relativement au flux de photons incidents et entre eux au début du seuil L_3 . Le signal de fond des spectres XAS est dû à l'absorption du substrat. La contribution du substrat évolue en fonction de l'énergie des photons incidents. Le signal de fond est différent pour chaque hôte. Le rapport entre le signal XAS des impuretés de Fe et Ni et celui du signal de fond est de l'ordre de 1%. La figure (2.6) présente aussi les spectres XMCD donnés par $I_+ - I_-$. Afin de présenter les spectres XAS et XMCD sur la même figure, une constante est soustraite aux spectres I_+ et I_- . A titre de comparaison, la figure (2.7) présente les spectres XAS du Fe et Ni massif.

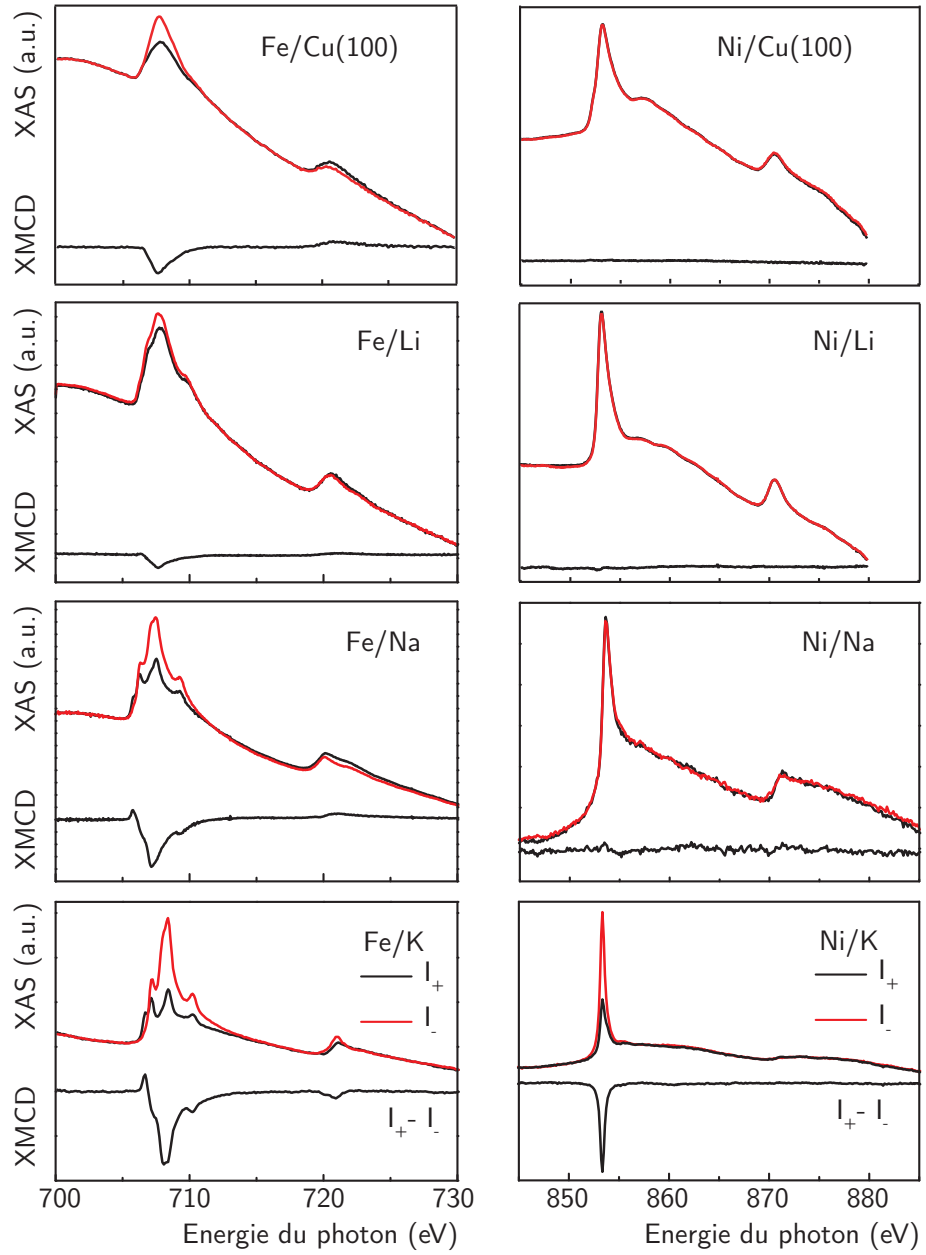


Fig. 2.6: Spectres XAS au seuil $L_{3,2}$ mesurés avec \mathbf{P} parallèle et anti-parallèle par rapport au champ magnétique H . Les spectres de gauche (droite) illustrent des impuretés de Fe (Ni) sur respectivement le K, Na, Li, Cu(100). Dans chaque cas, le signal XMCD ($I_+ - I_-$) est présenté en-dessous des spectres XAS.

Sur la figure (2.6), on remarque une évolution de la forme des spectres en fonction de la densité électronique du substrat. Lorsque la densité électronique du substrat est faible, les spectres présentent de fines structures aux

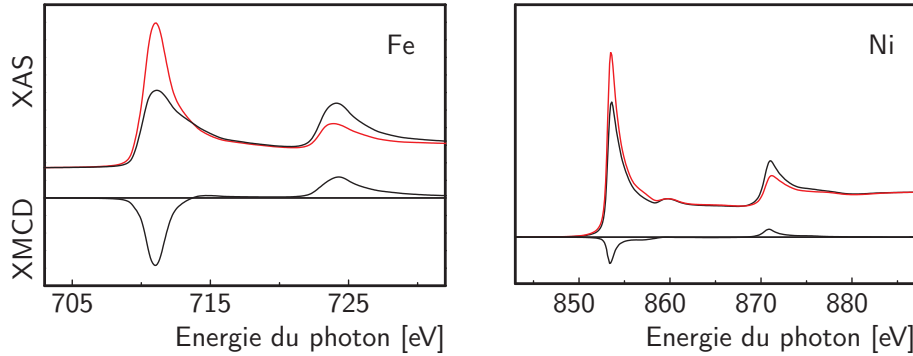


Fig. 2.7: Spectres XAS et XMCD du Fe et Ni massifs au seuil $L_{3,2}$ mesurés avec \mathbf{P} parallèle (trait plein) et anti-parallèle (trait discontinu) par rapport au champ magnétique \mathbf{H} .

seuils $L_{2,3}$. Ces structures s'élargissent à mesure que la densité électronique du substrat augmente.

Les spectres des impuretés de Fe révèlent une surstructure au niveau du seuil L_3 sur le K et Na. Ces surstructures sont dues aux effets de multiplets et indiquent un degré élevé de localisation des électrons d relativement au Fe et Ni massifs (c.f. fig (2.7)). À mesure que la densité électronique du substrat augmente, les surstructures s'élargissent et se confondent les unes dans les autres. Pour le Fe/Cu(100), de même que pour le Fe sous forme solide, elles sont indiscernables les unes des autres. L'intensité au seuil L_2 s'inverse en passant du K (intensité négative) au Cu(100) (intensité positive). Dans le cas du Ni, on observe une structure unique au seuil L_3 qui s'élargit à mesure que la densité électronique du substrat augmente. Sur le K, l'intensité au seuil L_2 sur les spectres XAS est très faible. Elle augmente avec la densité électronique du substrat. Le signal XMCD des impuretés de Ni disparaît à partir du Na. Ces évolutions traduisent une modification de la structure électronique des impuretés en fonction du substrat. Elles impliquent aussi une variation des moments orbital, de spin et dipolaire des impuretés.

Afin d'obtenir une interprétation microscopique de l'évolution du spectre des impuretés en fonction de la densité électronique du substrat, les spectres mesurés de la figure (2.6) sont comparés avec les spectres calculés [49] d'absorption d'atomes. La figure (2.8) présente une comparaison entre les spectres XMCD mesurés pour le Fe/K et le Ni/K et les spectres calculés pour deux configurations atomiques de type d^7 et d^9 en absence de champ cristallin [49]. Un bon accord est obtenu entre le Fe/K et d^7 , et les mêmes structures y sont identifiées. Le système Ni/K offre une excellente correspondance avec le spectre calculé pour un atome de type d^9 . Dans ce cas, la morphologie des lignes d'absorption permet d'identifier l'état de valence des impuretés métalliques.

Pour le Fe et le Ni en phase gazeuse, les règles de Hund (c.f. section 2.1.1) imposent, respectivement, une configuration de type d^6 et d^8 . A cause du transfert de charge, la configuration électronique des impuretés magnétiques déposées sur une surface métallique évolue d'une configuration électronique d^n à d^{n+1} . Toutefois sur des substrats de faible densité électronique, les états d des impuretés restent très localisés. L'état de valence de l'impureté est proche d'une configuration atomique. A mesure que la densité électronique du substrat augmente les états d de l'impureté se délocalisent sous l'effet de l'hybridation avec le substrat. Ceci produit un élargissement des lignes d'absorption présentées à la figure (2.6) en passant d'un substrat de K ($\rho_{\text{él}} = 1.40 \cdot 10^{22} \text{ él/cm}^{-3}$) au Cu ($\rho_{\text{él}} = 8.47 \cdot 10^{22} \text{ él/cm}^{-3}$).

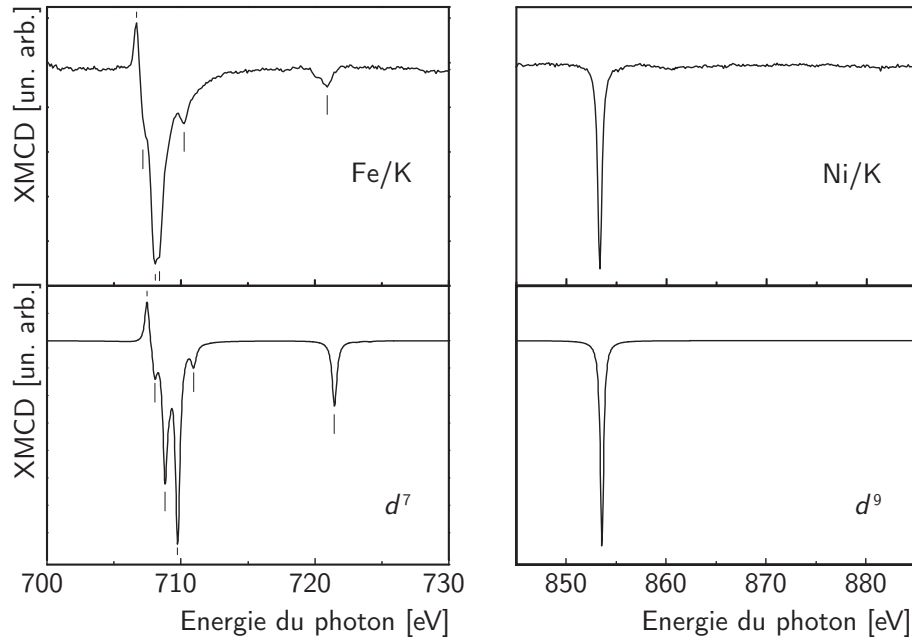


Fig. 2.8: En haut : Spectres XMCD mesurés du Fe et Ni sur le K. En bas : Spectres XMCD calculés d'atomes de configuration d^7 et d^9 . Source : G. d. Laan & B. T. Thole, [49]

2.4.2 Elargissement du spectre XAS en fonction de la densité électronique du substrat

Les spectres XAS de la série du Ni à l'inverse de celle du Fe, présentent un pic isolé en énergie au seuil L_3 . L'analyse de l'élargissement du pic au seuil L_3 s'en trouve facilitée. En effet dans ce cas, l'élargissement du pic n'est dû qu'à l'évolution de la densité électronique du substrat et non pas au regroupement, suite à leur élargissement, de plusieurs pics. D'après les règles de sélections dipolaires Δj vaut ± 1 . Le moment cinétique total, dans l'état fondamental d'une configuration de type d^9 , vaut $j = 5/2$. Un seul processus d'absorption est possible entre les états $2p$ et $3d$ t :

$$L_3 : 2p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$$

Les spectres mesurés et calculés à la figure (2.8) sont en accord avec cet argument. La largeur du pic d'absorption XAS est liée :

- A la résolution instrumentale ($\sim 0.2\text{eV}$).
- Au temps de vie du trou créé dans le niveau cœur [81].
- Au temps de vie de l'état excité.

Les deux premières causes sont indépendantes du substrat. Elles ajoutent une constante à la largeur du pic d'absorption. Ainsi, la largeur du pic, à une constante près, dépend directement du temps de vie de l'état excité et par suite de la largeur Δ du VBS (c.f. équ. (2.4)) décrite dans le modèle d'Anderson. La figure (2.10) illustre les spectres d'absorption ($\mu^+ + \mu^-$) du Ni sur le K, Na, Li et Cu(100) sur lesquels sont adaptés une lorentzienne au seuil L_3 et une fonction de Heaviside afin de tenir compte des transitions $2p \rightarrow 4s$.

La largeur de la lorentzienne est reportée sur la figure (2.4.2) en fonction de la densité électronique du substrat considéré. La largeur de la lorentzienne est proportionnelle à la densité électronique du substrat à l'instar de la largeur Δ (c.f. équ. 2.4) de l'état d décrit dans le modèle d'Anderson.

Ceci met en évidence l'effet de la densité électronique du substrat sur la délocalisation des états d de l'impureté. On note que l'extrapolation du tracé à la figure (2.4.2) à $\rho_{\text{el}} = 0$ donne une largeur du pic d'absorption de 0.38 eV qui est proche de l'élargissement dû au temps de vie d'un état de cœur $2p$ se situant à environ 0.3 eV [82].

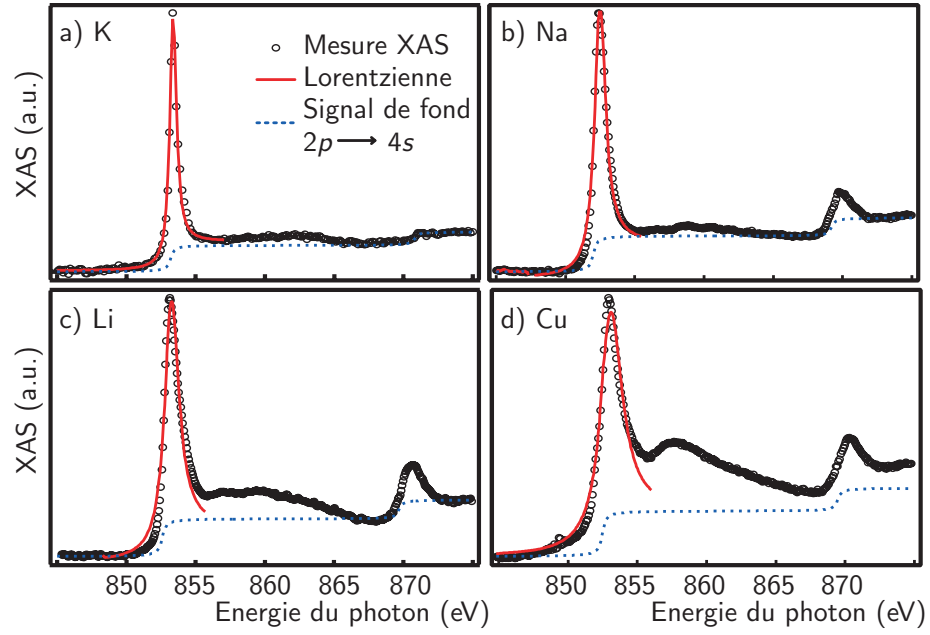


Fig. 2.9: Spectres XAS d'impuretés isolées de Ni sur K, Na, Li et Cu(100). En traits pleins la lorentzienne qui s'adapte le mieux au données expérimentales du seuil L_3 , en pointillé le signal dû à la transition $2p \rightarrow 4s$.

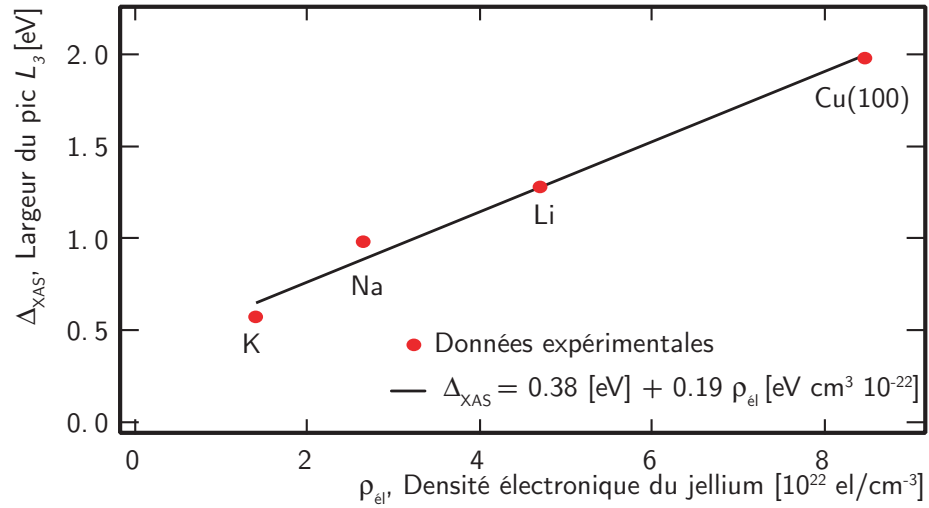


Fig. 2.10: Largeur du pic L_3 (Δ_{XAS}) des impuretés de Ni sur K, Na, Li et Cu(100) en fonction de la densité électronique du jellium du substrat calculée dans la référence [61].

2.4.3 Propriétés magnétiques

Dans cette section, on discute l'effet de la densité électronique de l'hôte sur les propriétés magnétiques des impuretés de Fe et de Ni. Pour le Fe, l'augmentation de la densité électronique du substrat conduit à une diminution du moment magnétique, et on observe que le moment orbital diminue plus rapidement que le moment de spin. Pour le Ni, on observe une brusque transition d'un système magnétique sur le K à un système non-magnétique à partir du Na.

Impuretés de Fe

En comparant l'intensité du signal XMCD au seuil L_3 par rapport à l'intensité moyenne $(I_+ + I_-)/2$ du signal XAS au seuil L_3 , on observe une diminution relative du signal XMCD. Cette effet traduit une diminution du moment magnétique de l'impureté de Fe à mesure que la densité électronique du substrat augmente.

Les spectres XMCD présentés à la figure (2.6) sont analysés à l'aide des règles de somme (c.f. section 2.2.2). Le changement de signe de l'intensité au seuil L_2 , de même que la diminution de l'intensité relative du signal XMCD entre les seuils L_3 et L_2 (c.f. fig. (2.6)) indiquent une diminution importante du moment magnétique orbital par rapport au moment de spin. La figure (2.11) illustre le rapport R (c.f équ. 2.10) entre le moment orbital et le spin effectif de l'impureté.

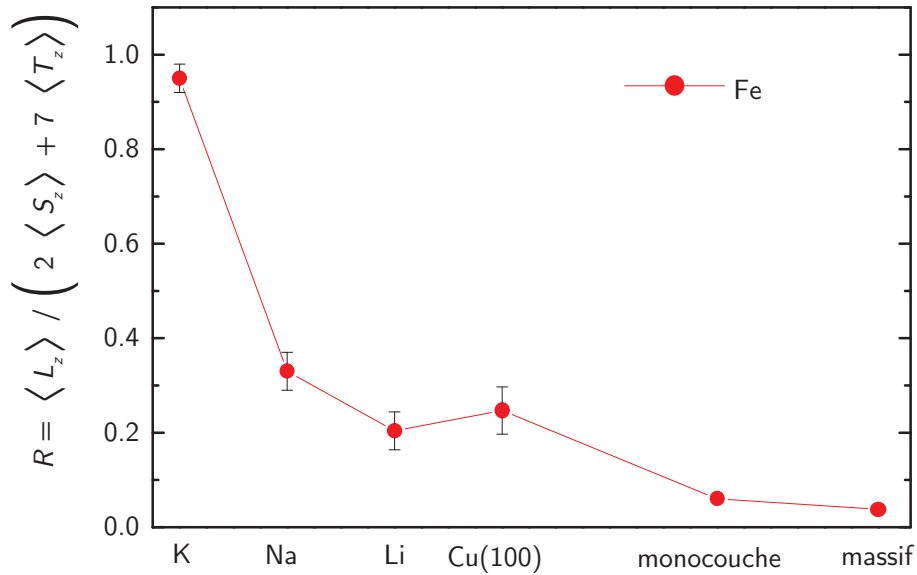


Fig. 2.11: Rapport entre le moment magnétique orbital et le moment de spin effectif des impuretés de Fe en fonction du substrat.

Le rapport R diminue d'environ 75% en passant du K au Li et d'environ 70% en passant du K au Cu(100). Cependant, les plus faibles valeurs de R (observées sur le Li et Cu(100)) sont supérieures à celles observées pour une mono-couche de Fe et pour le Fe massif. Le déclin de R lié à l'augmentation de la densité électronique du substrat montre que le moment magnétique orbital diminue plus rapidement que le moment dû au spin. Cet effet est lié à la plus grande importance de l'interaction d'échange favorisant une configuration de spin élevé, comparée aux interactions de type purement coulombienne favorisant la formation d'un moment orbital, comme on l'observe déjà à partir des règles de Hund. Les résultats reportés dans la figure (2.11) peuvent être comparés à des calculs théoriques du Fe dans le K [83] et à ceux du Fe dans le Cu [84] reportés dans la table (2.4.3). Ces calculs indiquent

Système	m_s [μ_B]	m_o [μ_B]	m_t [μ_B]	$7 T_z$ [μ_B]	R
Fe/K	3.68	2.39	6.07	-1.25	0.98
Fe/Na	3.42	2.34	5.76	-0.92	0.94
Fe/Li	3.03	1.84	4.88	-0.30	0.67

Tab. 2.3: Moment de spin (m_s), orbital (m_o), total ($m_t = m_o + m_s$) et magnétique dipolaire (T_z) d'impuretés de Fe substitutionnelles dans du K, Na et Li, R est évalué à l'aide la formule 2.10. Source : Guo *et al.*[83].

une reduction moindre de R (30% de diminution en passant du K vers le Li) par rapport aux mesures expérimentales. Cette différence peut être attribuée au fait que l'impureté de Fe est substituée à une atome du substrat cristallin. Cependant, le Fe peut aussi se placer sur des sites interstitiels [85, 86]. Le calcul du moment magnétique d'une impureté substitutionnelle de type $2sp$ et $5d$ dans des métaux alcalins [61] indique que le moment magnétique est stable et insensible aux changements de configuration géométrique pour les substrats de faible densité électronique. A contrario, on observe une différence pour des hôtes dont la densité du jellium s'approche de la densité critique pour l'impureté correspondante (c.f. fig. (2.2)). A faible densité, les valeurs calculées [83] sont proches des valeurs expérimentales. Cependant, le moment magnétique des impuretés de Fe sur les substrats plus denses (du point de vue électronique) est moindre sur un site interstitiel que sur un site substitutionnel. Ceci fournit un argument à la différence observée entre les deux estimation de R .

Les résultats des impuretés de Fe sur le Cu(100) sont comparés avec une estimation théorique [84] du moment de spin (m_s) et avec le moment orbital (m_o) d'une impureté de Fe substitutionnelle dans le Cu. On note toutefois qu'une approximation de type polarisation orbitale (OP) [87, 88, 89] est nécessaire afin de tenir compte des effets de corrélation électroniques dans les calculs basés sur une approximation de densité locale de spin. L'OP

modifie drastiquement le moment orbital obtenu par ces calculs. La table (2.4.3) reporte ces résultats [84] :

OP	m_o	m_s	R
avec	0.206	2.63	0.08
sans	0.092	2.63	0.03

Tab. 2.4: Moment orbital (m_o , avec et sans OP) et du moment spin (m_s) d'impureté de Fe substitutionnelle dans du Cu. Le moment de spin est faiblement influencé par l'approximation OP. Source : S. Frota-Pessôa [84].

A l'instar des mesures expérimentales, les résultats numériques (c.f. tab. (2.4.3)) indiquent une diminution du moment orbital de l'impureté de Fe relativement au cas atomique. Cependant, l'estimation théorique sous-estime le moment orbital par rapport à la mesure expérimentale. En effet, la valeur expérimentale de R est 3 fois supérieure à la valeur théorique calculée avec le terme OP. Ceci peut s'expliquer par le fait que les paramètres de l'approximation OP sont déterminés de manière empirique. Ceci souligne l'intérêt de procéder à des mesures expérimentales complémentaires afin de déterminer plus précisément les mécanismes entrant en action lorsqu'une impureté de type $3d$ est déposée sur un substrat métallique non-magnétique. Dans le chapitre suivant (c.f. chapitre 3), on verra que le moment orbital revêt un rôle fondamental dans les propriétés d'anisotropie magnétique.

Impuretés de Ni

L'étude des spectres XMCD de la figure (2.6) révèlent que les impuretés de Ni sont magnétiques sur le K et non-magnétiques sur le Na et les substrats de densité électronique supérieure. La densité électronique du K est suffisamment faible pour que les impuretés de Ni soient proche d'une configuration atomique de type d^9 , où $S = 1/2$, $L = 2$. En augmentant progressivement la densité électronique du substrat, on observe une délocalisation des états d des impuretés (c.f. section 2.4.1). Dans le modèle d'Anderson, la délocalisation du VBS s'accompagne d'un rapprochement des VBS du niveau de Fermi. En se basant sur la figure (2.1), si le VBS spin up est suffisamment proche du niveau de Fermi, les états spin down et up ont les deux une probabilité non nulle d'occupation. Ce phénomène peut donner lieu à la disparition du moment magnétique du Ni, soit par un équilibre des populations spin up et down, soit par des processus de retournement de spin à très basse énergie. En transposant ce cas de figure à l'impureté de Ni sur le Na, on peut comprendre la brusque disparition du moment magnétique de l'impureté de Ni lorsqu'on passe du K au Na.

On remarque que le pic d'absorption lié à la configuration de type d^9 (c.f. fig. (2.6)) diminue en intensité en passant sur le Na et devient plus

large. Ceci indique, comme le prévoit le modèle d'Anderson, un transfert de charge plus important entre le substrat et le Ni. Il est alors possible que la configuration électronique du Ni sur le Na devienne un mélange des configurations $d^{9\pm 1}$. Des processus de retournement de spin très rapides entre les électrons des différentes configurations peuvent expliquer la brusque disparition du moment magnétique.

Conclusions

Les mesures XAS et XMCD ont permis de déterminer les états de valence des impuretés de Fe et de Ni ainsi que, sous certaines conditions, leur moment magnétique correspondant.

Les systèmes suivants ont été étudiés : Fe/K, Fe/Na, Fe/Li, Fe/Cu(100), Ni/K, Ni/Na, Ni/Li et Ni/Cu(100).

On a observé que le moment magnétique du Fe/K et Ni/K est nettement supérieur à celui qui est observé pour ces mêmes matériaux (Fe et Ni) sous forme solide. Dans ces deux cas, le moment magnétique orbital, à l'inverse de ce qui est observé pour les mêmes matériaux sous forme solide, contribue très largement au moment magnétique total. Les mesures ont mis en évidence une dépendance très marquée de la valeur du moment magnétique des impuretés en fonction de la densité électronique du substrat. Cette dépendance est encore plus accentuée pour le moment orbital des impuretés. On a observé une disparition abrupte du moment magnétique des impuretés de Ni à partir du Na.

A travers cette étude, on obtient une meilleure compréhension des phénomènes déterminant l'existence d'un moment magnétique des métaux de transition dans des alliages avec des métaux non-magnétiques.

La caractérisation des phénomènes d'interface et le choix du substrat dans les couches minces ou dans les multicouches sont fondamentaux afin d'optimiser le moment magnétique des couches de métaux de transition.

3. Propriétés magnétiques d'impuretés de Co sur des surfaces de Pd(111), Pd(110) et Pd(100)

L'objet de ce chapitre est l'étude de l'anisotropie magnétocristalline (MCA) d'atomes de Co sur des surfaces de faibles indices de Miller (en l'occurrence Pd(111), Pd(100) et Pd(110)). L'anisotropie magnétocristalline est l'une des propriétés du ferro-magnétisme les plus remarquables. Elle détermine la stabilité et la direction de l'aimantation d'un échantillon uniformément aimanté. De nombreuses études de matériaux solides ferro-magnétiques ont mis en évidence une dépendance de l'énergie magnétocristalline relativement à la symétrie cristalline et à la composition atomique [90]. Durant la dernière décennie, des études ont montré que la MCA de couches minces déposées sur des substrats non-magnétiques dépend en intensité et en signe de la symétrie de la surface du substrat [91, 92, 93] de même que de l'épaisseur de la couche magnétique [94]. Malgré ce grand nombre d'études, aucun consensus n'a été atteint afin de déterminer si ces effets sont dus aux atomes de l'interface ou aux phénomènes de contraintes et de magnétostriction des couches magnétiques [95]. Les techniques expérimentales actuelles permettent de se placer à la base du problème, en étudiant des atomes magnétiques isolés sur des surfaces cristallines. Elles permettent ainsi une collecte d'informations fondamentales sur les phénomènes de MCA.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la dépendance de la MCA vis à vis de la symétrie de la surface du substrat. Dans ce but, des atomes de Co sont déposés sur des surfaces de symétrie d'ordre 2, 3 et 4 : Pd(110), Pd(111) et Pd(100), respectivement. Les systèmes multicouches composés de Pd et de Co présentent une très grande MCA [96]. Cet effet est dû au couplage spin-orbite des électrons $4d$ du Pd, qui est supérieur à celui des électrons $3d$ du Co et à l'aimantation induite du Pd. La simplicité, du point de vue de la symétrie, des systèmes étudiés dans cette étude permet de déterminer les paramètres d'interfaces fondamentaux (symétrie, nombre de plus proches voisins, hybridation des atomes déposés) qui déterminent la MCA. Malgré la vaste littérature sur l'anisotropie magnétocristalline des couches minces,

une telle connaissance est fragmentée et dans le pire des cas, contradictoire [93, 95]. Du point de vue théorique, aucune tendance claire n'est établie et à l'instar du chapitre précédent, les estimations théoriques donnent des valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) qui diffèrent d'un ordre de grandeur [97, 98] ou qui sont de signe opposés [99, 97]. Cette étude fournit un apport fondamental au débat sur la MCA à l'interface entre un métal magnétique et non-magnétique et sur sa dépendance vis à vis de la symétrie du système.

3.1 Méthode expérimentale

Les impuretés de Co sont déposées dans un environnement UHV par épitaxie de jet moléculaire (MBE) sur des surfaces propres de Pd(111), Pd(110) et Pd(100). Les impuretés de Co de taille mono-atomique sont obtenues en déposant de très faibles quantités (0.02 MC) de Co à basse température ($T = 5.5$ K) afin de limiter la croissance statistique des impuretés et d'inhiber les processus de diffusion de surface et d'échange (c.f. chapitre 4). L'état magnétique de l'échantillon est déterminé par des mesures du dichroïsme magnétique circulaire dans la gamme des rayons X (XMCD) aux seuils $L_{2,3}$ du Co (transition $2p \rightarrow 3d$) par le biais de la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) en utilisant respectivement une lumière polarisée circulairement à gauche et à droite. Un champ magnétique \mathbf{B} de 6 Tesla est utilisé afin d'aimanter l'échantillon sous un angle $\theta = 0^\circ, 70^\circ$ par rapport à la normale de la surface.

L'orientation des surfaces de Pd par rapport au faisceau incident est déterminée par une mesure de diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). La première ligne de la figure (3.1) illustre les figures de diffraction pour les trois surfaces de Pd étudiées (de gauche à droite : Pd(100), Pd(110) et Pd(111)). La seconde ligne illustre les surfaces et leurs directions principales dans l'espace réel. La dernière ligne illustre la direction du faisceau de rayon X par rapport à la surface dans un système de coordonnées sphériques. Sur les trois surfaces, la mesure XMCD est réalisée selon une incidence normale et rasante par rapport à la surface. Afin de tenir compte de l'anisotropie des directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ sur le Pd (110), la mesure XMCD est réalisée selon ces deux directions en incidence rasante.

Les spectres XAS (c.f. fig. (3.2)) des impuretés de Co présentent de relativement faibles intensités d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ par rapport au signal de fond du Pd. Cet effet est dû aux faibles concentrations de Co. La figure (3.2 b) présente les spectres XAS auxquels le signal de fond du Pd est soustrait afin de mettre en évidence la différence des intensités aux seuils $L_{2,3}$ des spectres XAS relevés avec une hélicité parallèle I_+ et anti-parallèle I_- par rapport au champ magnétique \mathbf{B} appliqué. Le signal XMCD (c.f. fig. 3.2 c)) est normalisé par $\int_{L_3} (I_+ + I_-)/2$ de façon à éliminer la

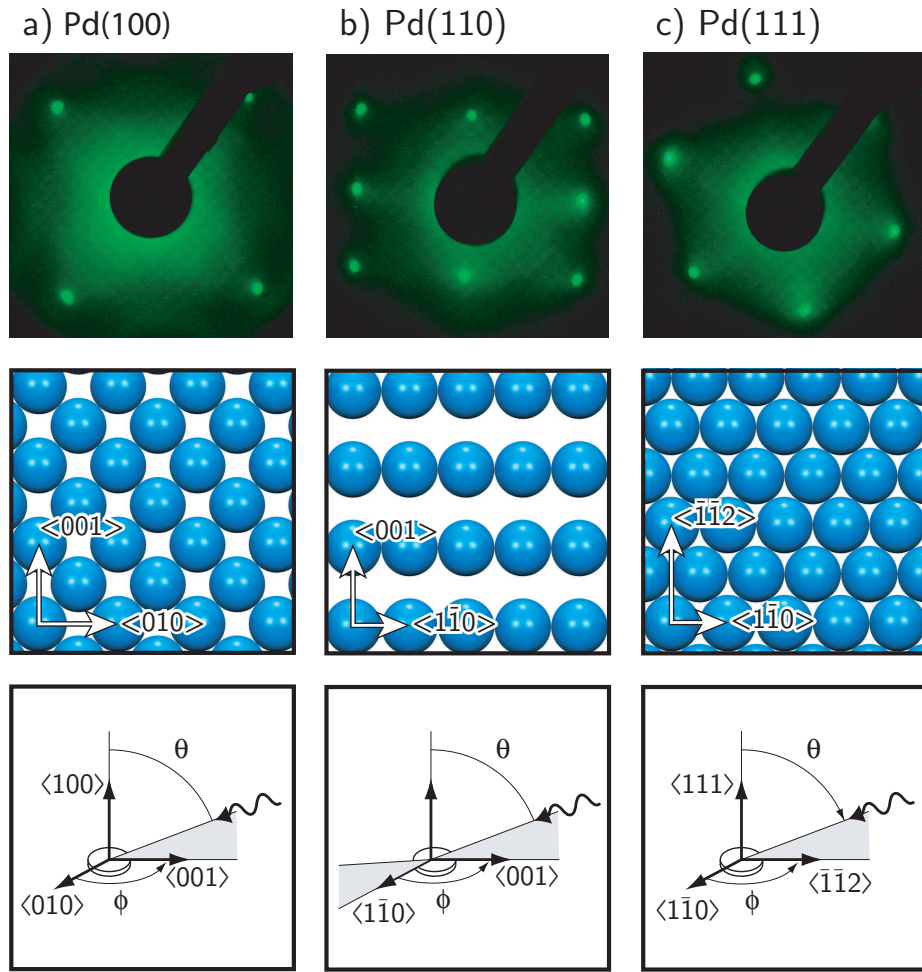


Fig. 3.1: Première ligne : Images LEED . Seconde ligne : orientation principale dans l'espace direct. Troisième ligne : Direction du faisceau de rayons X pour la mesure XMCD

dépendance de l'intensité du signal XAS en fonction de l'angle d'incidence et du taux de recouvrement de Co. Le signal XMCD est relativement grand comparé au signal XAS total du Co. Il indique la présence de moments magnétiques élevés, localisés sur les impuretés de Co. Par la suite, tous les spectres présentés dans ce chapitre sont traités de la même manière sauf mention contraire.

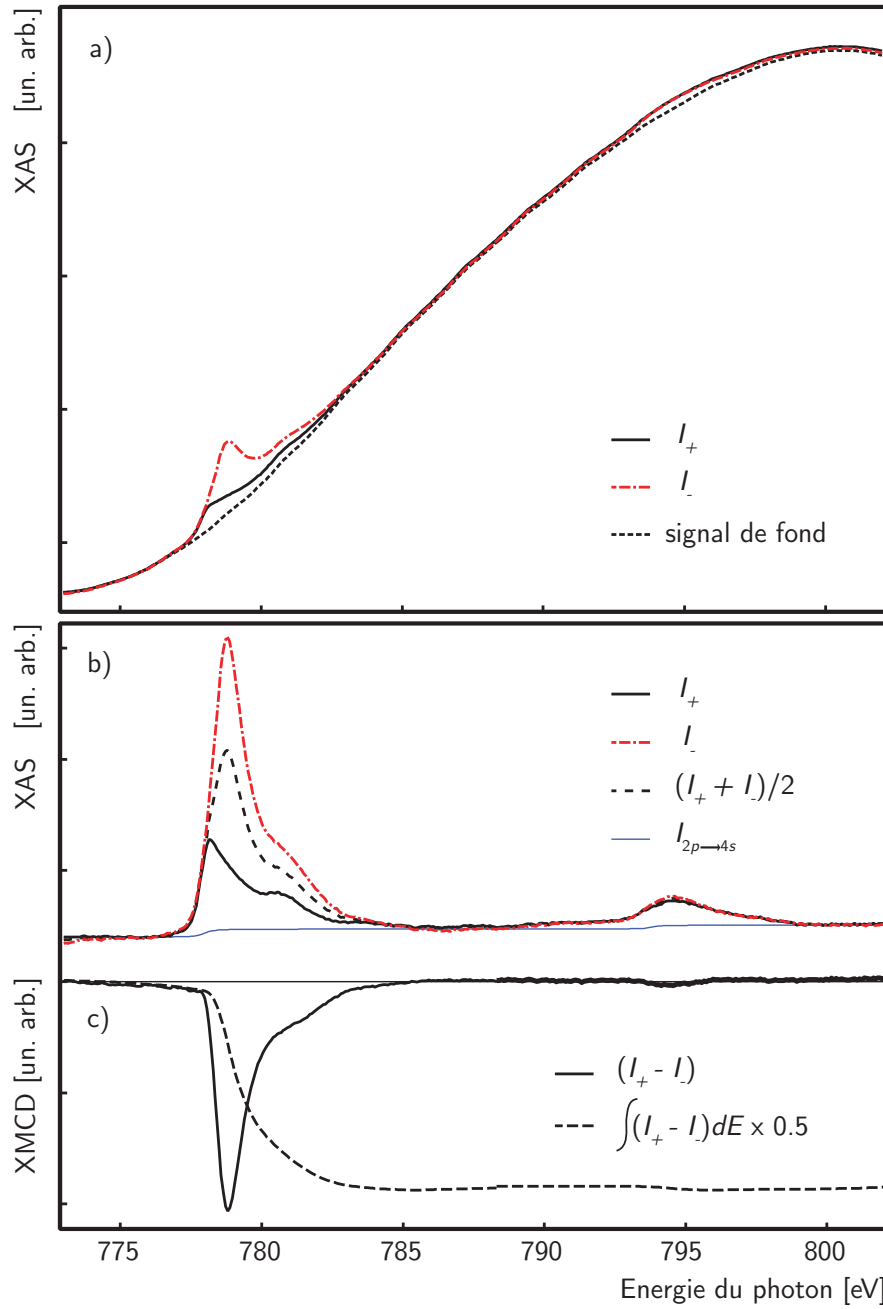


Fig. 3.2: Spectres XAS et XMCD d'impuretés isolées de Co sur du Pd(111), $T = 5.5$ K sous un champ magnétique $B = 6$ T. a) Spectres XAS. En trait continu, spectre XAS aux seuils $L_{2,3}$ avec une hélicité parallèle au champ B . En trait pointillé alterné, de même que précédemment, mais, avec une hélicité anti-parallèle au champ B . En trait pointillé, spectre XAS du Pd(111) (*i.e.* sans Co). b) Spectres XAS de (a) du Co auxquels le signal de fond dû au Pd est soustrait. L'intensité due aux transitions $2p \rightarrow 4s$ est donnée par [75]. c) Spectre XMCD et son intégrale en fonction de l'énergie.

La figure (3.3) illustre une comparaison entre le signal XMCD mesuré pour le Co/Pd(111) et le signal XMCD calculé pour une configuration atomique de type d^8 . Les pics d'absorption sont plus larges sur la mesure. Au seuil L_3 , la structure des multiplets du spectre d^8 est élargie. Cet effet est attribué à l'hybridation des états $3d$ des impuretés de Co avec les états $4d$ du Pd. L'intensité au seuil L_2 est négative, contrairement au cas solide où elle est positive, indiquant un renforcement "géant" du moment magnétique orbital. Comme pour le Fe et le Ni sur des métaux alcalins, les spectres XAS et XMCD de Co sur le Pd indiquent que les états d du Co passent d'une configuration atomique d^n (d^7) en phase gazeuse à une configuration proche d'une configuration atomique de type d^{n+1} (d^8). Par rapport aux métaux alcalins (c.f. chapitre 2) et en particulier dans le cas du K, on observe une délocalisation des états $3d$ plus importante sur le Pd. Cette délocalisation est due au recouvrement en énergie entre les états $3d$ du Co et $4d$ du Pd ainsi qu' à la densité des états élevée des électrons $4d$.

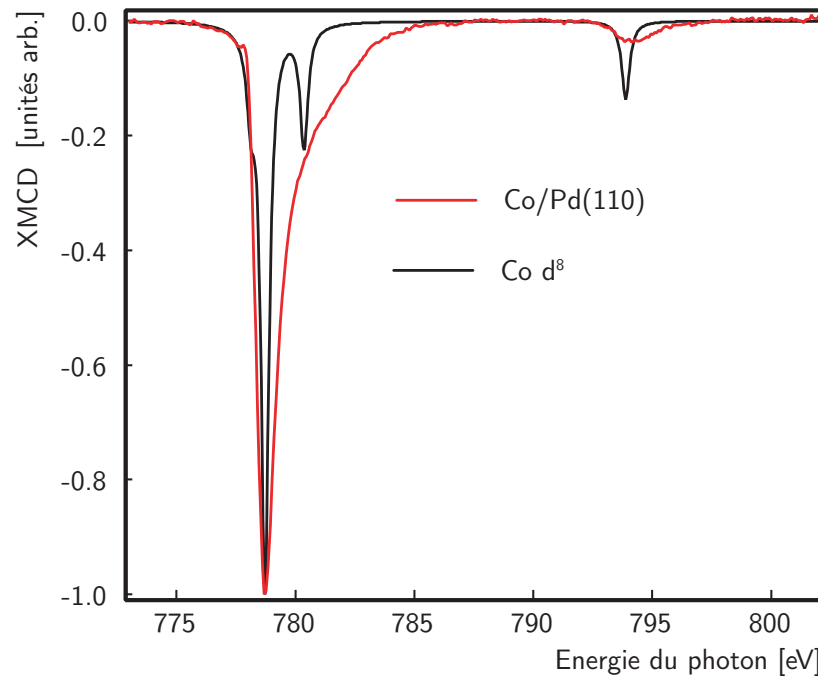


Fig. 3.3: Spectre XMCD de 0.02 MC de Co/Pd(110) à $T = 5.5$ K sous un champ magnétique $B = 6$ T et spectre XMCD calculé d'une configuration atomique de type d^8 . Source : G. van der Laan et B. T. Thole [49]

3.2 Moment magnétique des impuretés de Co

A partir des spectres XAS et XMCD, dont celui du Co/Pd(111) est présenté à la figure (3.2), le moment magnétique des impuretés de Co sur les différentes surfaces de Pd est déterminé le long des directions d'aimantation facile par le biais des règles de somme (c.f. équ. (2.8) et (2.9)). Les résultats obtenus pour le moment orbital (m_L) et la contribution due au spin ($m_S + 7m_T$) en fonction du substrat sont reportés dans la table (3.1). La valeur du moment orbital est obtenue directement (c.f. équ. 2.8) alors que celle du moment magnétique de spin ne peut l'être. En effet, la règle de somme du spin (c.f. équ. (2.9)) contient un terme inconnu (m_T) dû à l'anisotropie de la densité spatiale des spins. Ce terme peut varier entre 0 et $1 \mu_B$ pour des atomes isolés [50]. Une comparaison entre les calculs *ab initio* et les mesures XMCD du moment de spin, dans le cas d'atomes de Co déposés sur une surface de Pt(111) [96], montre que $7m_T \simeq 0.18\mu_B/h_d$, où h_d est le nombre de trous de couche 3d du Co. En considérant cette valeur comme une bonne approximation pour le système Co/Pd, on obtient un moment de spin d'environ $1 \mu_B/h_d$, soit environ $2\mu_B$ par atome de Co.

Substrat	$(m_S + 7m_T)/h_d$	m_L/h_d	m_{tot}/h_d
Pd(100)	0.75 ± 0.08	0.53 ± 0.06	1.28 ± 0.14
Pd(111)	0.80 ± 0.08	0.56 ± 0.04	1.36 ± 0.12
Pd(110)	0.83 ± 0.06	0.65 ± 0.05	1.48 ± 0.11

Tab. 3.1: Moment magnétique des impuretés de Co, $h_d = 2.1$ est le nombre de trou de la couche 3d du Co [96].

Du calcul du moment magnétique du Co, on observe que le moment effectif du spin ($m_S + 7m_T$) et le moment orbital (m_L) sont différent d'une surface à l'autre et précisément que :

$$m_{\text{tot}}^{\text{Co/Pd(110)}} > m_{\text{tot}}^{\text{Co/Pd(111)}} > m_{\text{tot}}^{\text{Co/Pd(100)}}$$

La figure (3.4) illustre les spectres XMCD normalisés par leur intensité au seuil L_3 . L'équation (2.8) indique qu'une diminution de l'intensité XMCD au seuil L_2 relativement au seuil L_3 (*i.e.* un pic L_2 de plus en plus négatif sur la figure (3.4)) entraîne une augmentation du moment orbital. Sur le Pd(111), le moment orbital est plus grand dans la direction hors du plan $\langle 111 \rangle$ que dans la direction le long du plan. Le moment orbital des impuretés de Co sur le Pd(100) présente la même tendance et est supérieur dans la direction $\langle 100 \rangle$. A l'inverse, sur le Pd(110), le moment orbital est supérieur dans le plan par rapport à la direction normale à la surface. On peut relier le moment magnétique des atomes de Co avec le degré de coordination [96] des atomes de Co sur les surfaces crytalline de Pd. En effet, plus le degré de coordination

est faible, plus le moment magnétique du Co est intense. Ainsi, moins les états $3d$ du Co sont hybridés (*i.e.* délocalisés) et plus le moment orbital des atomes de Co est élevé.

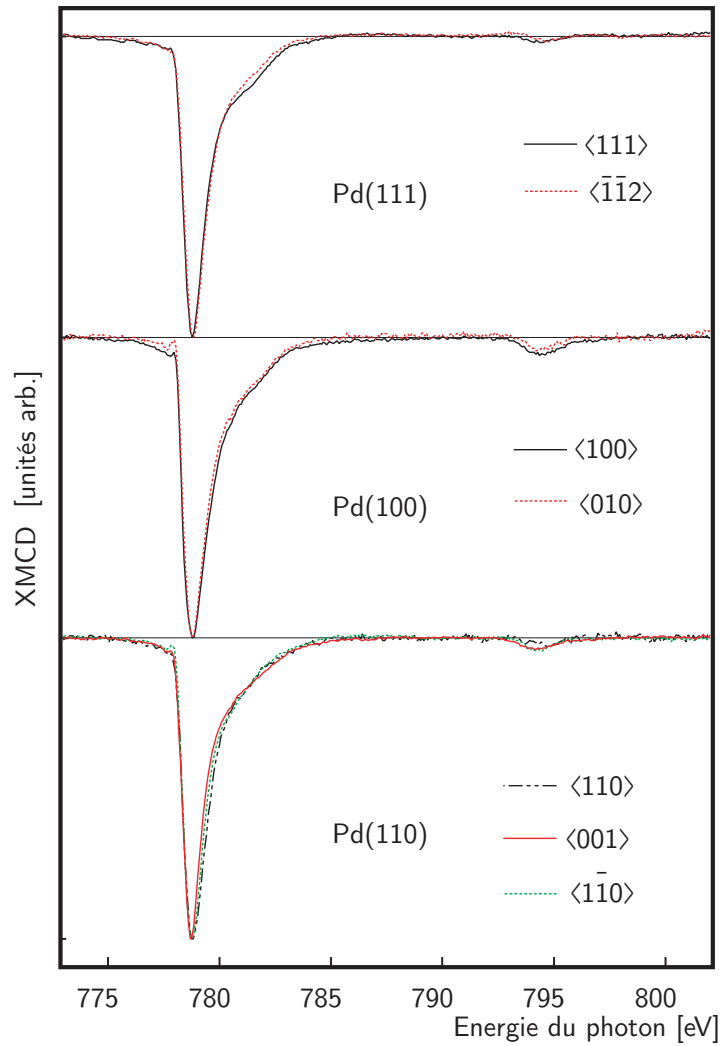


Fig. 3.4: Spectres XMCD d'impuretés de Co (0.02 ML) isolées obtenus à $T = 5.5$ K pour diverses directions d'aimantations ($\theta = 0^\circ, 70^\circ$). Les spectres sont normalisés à 1 au seuil L_3 de manière à mettre en évidence l'évolution du seuil L_2 en fonction de la direction du champ magnétique appliqué et des différentes surfaces. Pd : a) Pd(111); b) Pd(100); c) Pd(110).

3.3 Anisotropie magnétocristalline

La mesure du moment magnétique d'impuretés individuelles du Co permet d'analyser les phénomènes d'anisotropie magnétocristalline indépendamment des contributions de forme et de magnétostriction que l'on rencontre généralement dans les matériaux massifs et les couches minces. Le système Co/Pd présente un intérêt particulier dans le contexte de MCA. En effet, les mesures XMCD présentées à la section 3.2 indiquent l'existence d'une très forte composante orbitale dans l'aimantation des impuretés. Intuitivement, on s'attend à ce que l'anisotropie magnétocristalline dépende de l'anisotropie du moment magnétique. L'anisotropie du moment magnétique provient du moment orbital qui est relié par ses composantes spatiales à la géométrie du système. De surcroît, le couplage spin-orbite tend à aligner le moment de spin avec le moment magnétique, accroissant ainsi l'effet d'anisotropie de l'aimantation. D'une manière plus précise [100, 101], l'anisotropie magnétocristalline prend sa source dans le couplage spin-orbite. Dans le cas d'impuretés isolées, on retrouve précisément la dépendance du couplage spin-orbite de la MAE car les interactions dipôlares entre impuretés sont négligeables. En partant d'une théorie perturbative sur le terme de spin-orbite et dans le cas où l'une des deux bandes de valence de spin est pleine (ce qui est une bonne approximation dans le cas du Co), la MAE (E_a) s'exprime de la manière suivante :

$$E_a = \frac{\xi}{4} \Delta m_L \quad (3.1)$$

où ξ est la constante de spin-orbite, dans le cas du Co $\xi = 50$ meV et Δm_L est la différence du moment magnétique orbital selon deux orientations différentes. Ainsi, la MAE est reliée à l'intensité du couplage spin-orbite et à l'anisotropie du moment magnétique. Dans le cas du Co/Pd, les différences de moment magnétique relativement à la direction de mesure (c.f. fig. 3.5) peuvent alors induire des effets sensibles sur la MCA.

Sur le Pd (111) et le Pd(100), la composante du moment magnétique mesurée dans la direction normale à la surface est supérieure à celle enregistrée dans une direction parallèle à la surface. Ceci est mis en évidence sur la figure (3.5) par le fait que la hauteur négative des pics est supérieure dans la direction normale à la surface relativement à la direction parallèle. En revanche, sur le Pd(110), on observe que la composante parallèle au plan est la plus grande (en particulier selon la direction $\langle 001 \rangle$). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le moment magnétique orbital dépend de la symétrie des orbitales $3d$ du Co, hybridées avec les orbitales $4d$ du Pd, et qui à leur tour dépendent de la structure atomique et donc de l'orientation des faces de Pd. Des modifications relativement faibles des positions et distances des atomes de Pd proches voisins des impuretés de Co induisent une variation importante du moment magnétique. A la suite de ces arguments, la MAE

devrait présenter d'importantes variations d'une surface à l'autre. En particulier, la direction d'aimantation facile devrait coïncider avec la direction dans laquelle le moment magnétique orbital est le plus important. C'est ce que l'on observe par la suite, grâce aux spectres XMCD et aux courbes d'ai-

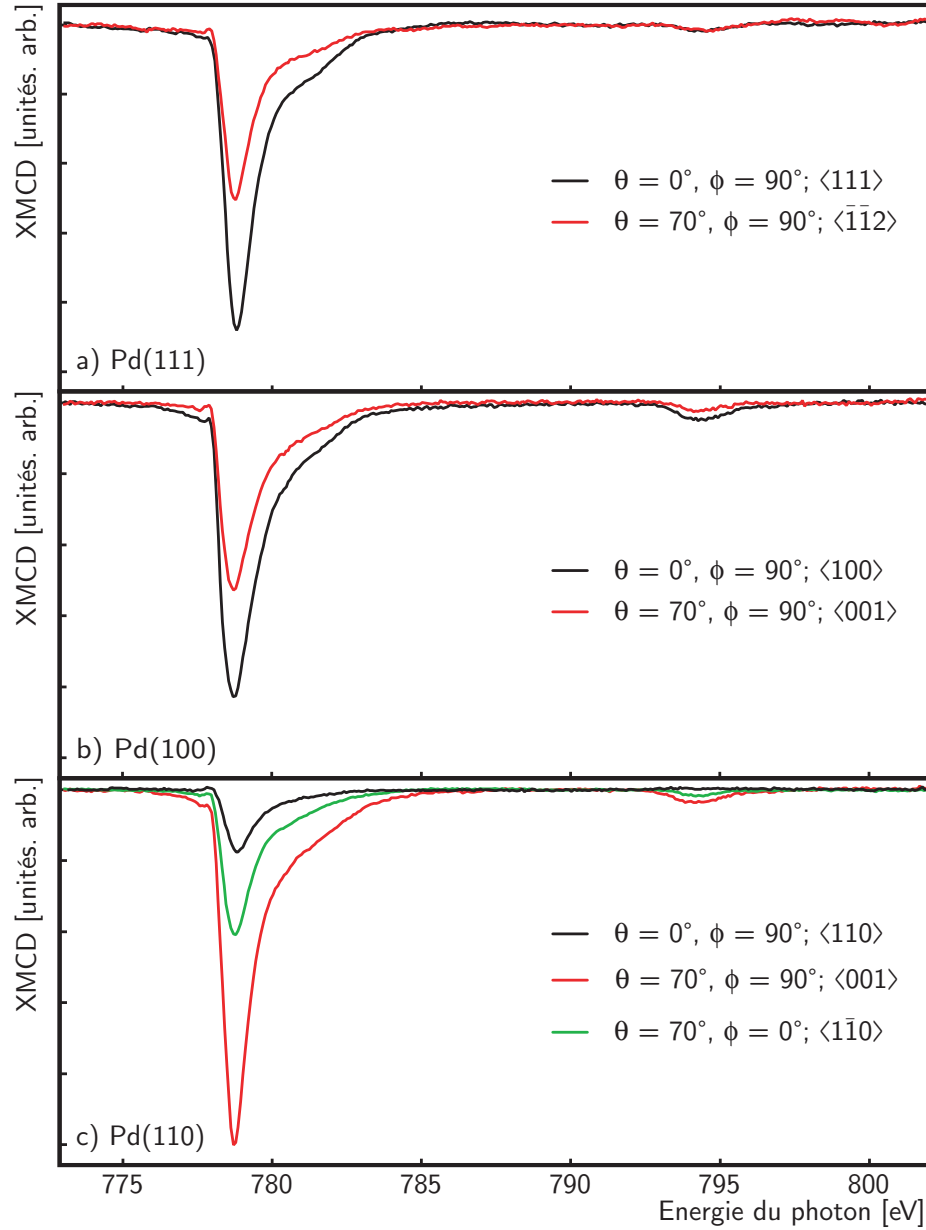


Fig. 3.5: Spectres XMCD d'impuretés de Co (0.02 ML) isolées obtenus à $T = 5.5$ K pour diverses directions d'aimantations $\theta = 0^\circ, 70^\circ$. Les spectres sont normalisés par $\int_{L_3} (I_+ + I_-)/2$ de façon à éliminer la dépendance du signal par rapport à l'angle et au variation du taux de recouvrement. a) Pd(111); b) Pd(100); c) Pd(110).

mantation mesurées et présentées aux figures (3.5) et (3.6). L'aimantation de l'échantillon est déterminée en relevant l'intensité du signal XMCD au seuil L_3 (779 eV) du Co en fonction du champ magnétique appliqué.

Sur la figure (3.6), on observe que l'aimantation du système Co/Pd est

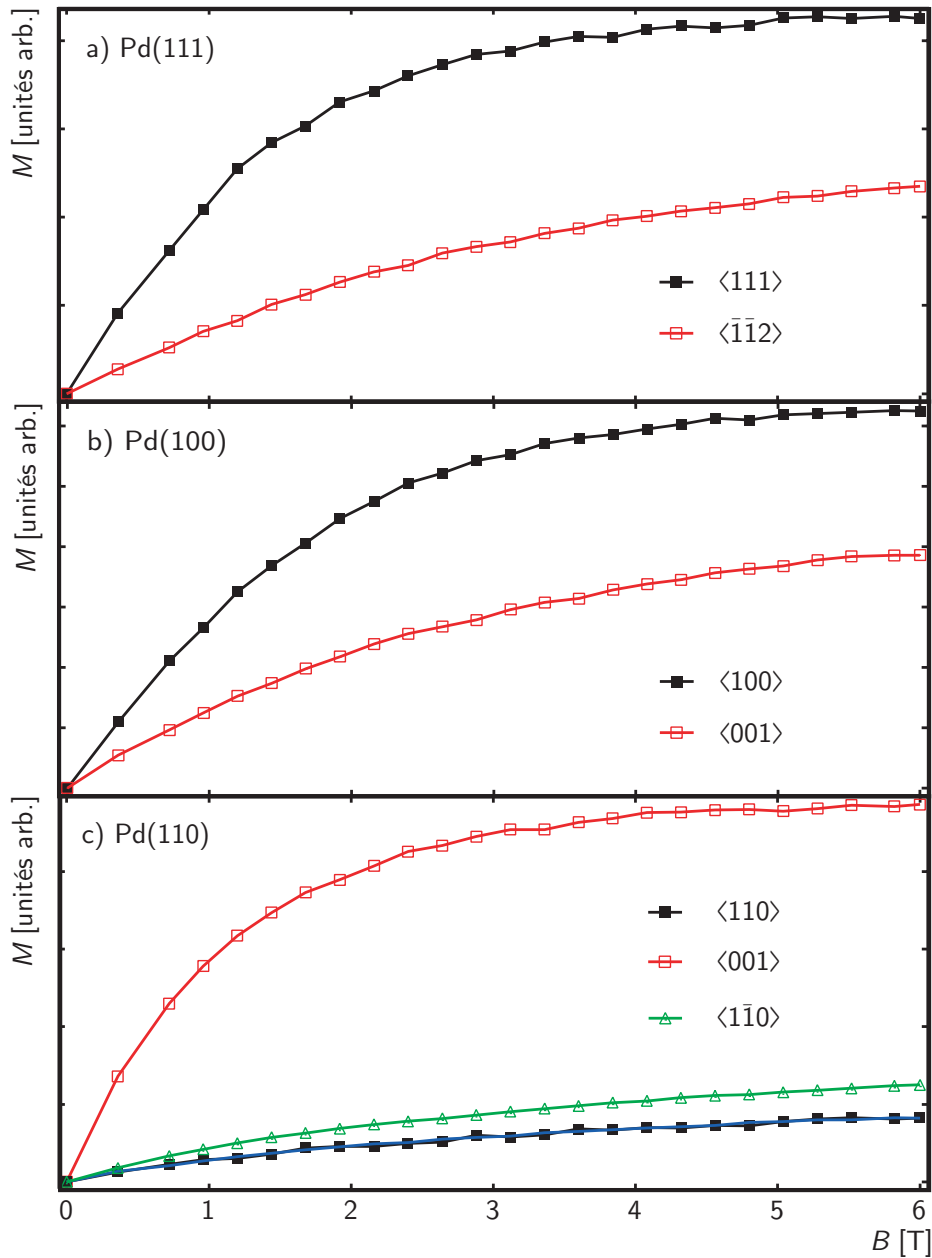


Fig. 3.6: Courbes d'aimantations de 0.02 MC Co/Pt obtenus à $T = 5.5$ K pour diverses directions d'aimantations ($\theta = 0^\circ, 70^\circ$) Pd : a) Pd(111); b) Pd(100); c) Pd(110).

facilement saturée ($B_{\max} = 6$ T) dans la direction de l'axe facile d'aimantation. En revanche, dans les autres directions, l'aimantation de l'échantillon n'est pas saturée. La comparaison des courbes entre les différentes orientations cristallines indiquent que la MAE (E_a) suit la tendance suivante :

$$E_a^{\text{Co/Pd(110)}} > E_a^{\text{Co/Pd(111)}} > E_a^{\text{Co/Pd(100)}}$$

L'évolution en fonction de l'orientation cristalline est identique à celle observée pour le moment magnétique total des atomes de Co. Ainsi, l'orientation cristalline, et par suite le degré de coordination des impuretés sur la face cristalline, dirige à la fois le moment magnétique et la MCA.

Lors de mesures effectuées sur le Pd(110) (c.f. fig. (3.6 c)), la MCA du Co/Pd ne peut être considérée comme uniaxiale. En effet, les courbes d'aimantations mesurées dans le plan (*i.e.* incidence rasante du faisceau) sont différentes relativement aux directions de hautes symétries ($\langle 001 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$) de la surface de Pd(110). Cet effet, présent en principe sur toutes les surfaces, est particulièrement mis en évidence sur la face (110) à cause de sa symétrie rectangulaire.

En partant des courbes d'aimantations et d'un modèle classique de l'énergie d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique dont l'anisotropie est uniaxiale, on estime des valeurs de MAE proches de 3 meV/atome pour le Co/Pd(111) et Co/Pd(100). Dans le cas du Co/Pd(110), la MAE est estimée à -7 meV. Cependant, à cause des termes d'anisotropie supérieurs au deuxième ordre et des incertitudes liées à l'utilisation d'un modèle classique afin de décrire un système atomique, il n'est pas possible d'obtenir un tracé simultané des courbes d'aimantation dans toutes les directions. Un modèle plus détaillé fera l'objet d'études futures.

Conclusions

Les mesures XAS, XMCD et de courbes d'aimantation ont permis de déterminer les configurations électroniques et magnétiques d'impuretés de Co déposées sur des surfaces de Pd(111), Pd(100) et Pd(110) ainsi que la MAE des différents systèmes.

Le moment magnétique des impuretés de Co augmente en passant du Pd(111), au Pd(100) et au Pd(110). La composante principale du moment magnétique du Co est orientée hors du plan sur le Pd(111) et le Pd(100) et dans le plan selon la direction $\langle 001 \rangle$ sur le Pd(110). La contribution orbitale au moment magnétique est nettement supérieure à celle qui est observé dans les matériaux massifs et les couches minces.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline suit la même tendance que le moment magnétique. Elle augmente en passant du Pd(111) au Pd(100) et au Pd(110). De même que l'axe d'aimantation facile est hors du plan sur les

surfaces de Pd(111) et Pd(100) et dans le plan et orientée selon la direction $\langle 001 \rangle$ sur le Pd(110).

Ainsi, les effets d'interface déterminent la valeur et le signe de MAE. Il sont mis évidence et ceci indépendamment des effets de magnétostriction qui sont souvent présentés comme explications des différentes valeurs de la MAE mesurées sur différents substrats.

4. Diffusion, germination et mûrissement de Pd/Pt(111)

Les nanostructures possèdent des propriétés physiques remarquables qui dépendent directement de leur taille et de leur forme. La compréhension et la maîtrise de leur élaboration sont nécessaires à leur étude. Cette élaboration de nanostructures peut suivre deux approches différentes. La première de ces approches consiste à structurer la matière par des moyens artificiels. La lithographie (d'électrons, rayons-X, holographie) suit cette approche. Elle est largement répandue dans le monde industriel et académique (par exemple lors de la fabrication de dispositifs électroniques) et permet un très bon contrôle de la forme, de la taille et de la disposition des nanostructures. La résolution courante de ce procédé est de l'ordre de 20 à 100 nm [102, 103] et il est même possible d'atteindre des résolutions de l'ordre de 5 nm [104]. Cependant, son coût technique et financier en fait une méthode peu utilisée dans la recherche fondamentale. Sa résolution maximale empêche encore l'étude de nanostructures composées de quelques dizaines d'atomes. Une technique alternative consiste à utiliser la pointe d'un STM pour déplacer des atomes un à un et à les déposer à un endroit précis afin de les assembler [105, 106]. Cette technique de construction à l'échelle atomique est relativement lente (l'élaboration d'une nanostructures nécessite plusieurs heures) et est réservée à des études spécifiques.

A l'inverse, la seconde approche propose de laisser les processus naturels suivre leur cours. La croissance épitaxiale par jet moléculaire (MBE) permet de construire des nanostructures à l'aide d'atomes. Cette méthode produit en un faible laps de temps une grande quantité de nanostructures sur la surface (env. 1 cm²) d'un échantillon. Cette technique se déroule dans un environnement en ultra haut vide (UHV), elle ne permet pas de définir exactement la forme des nanostructures produites ni même leur position exacte. Cependant elle permet de créer des nanostructures constituées d'un seul atome. Grâce aux recherches menées depuis une vingtaine d'années, les processus de croissance sont mieux appréhendés. On peut ainsi, contrôler certaines propriétés des nanostructures construites [78] et dans certains organiser ces nanostructures selon un réseau [107].

Dans ce chapitre, on étudie la croissance épitaxiale du Pd sur une surface de Pt(111). Le STM, grâce à sa résolution spatiale élevée, est l'instrument de prédilection pour observer des nanostructures, et en particulier pour étudier la dynamique de croissance de ces nanostructures.

On mesure à l'aide d'un STM à température variable la densité d'îlots stables formés par le dépôt de Pd à l'aide de MBE sur une surface de Pt(111) en fonction de la température de dépôt. L'évolution de la densité d'îlots de Pd/Pt(111) présente des différences significatives, en particulier à basse température, avec un système comme l'Ag/Pt(111). Ces résultats seront analysés à l'aide d'une théorie de champ moyen.

4.1 Thermodynamique & cinétique de la croissance

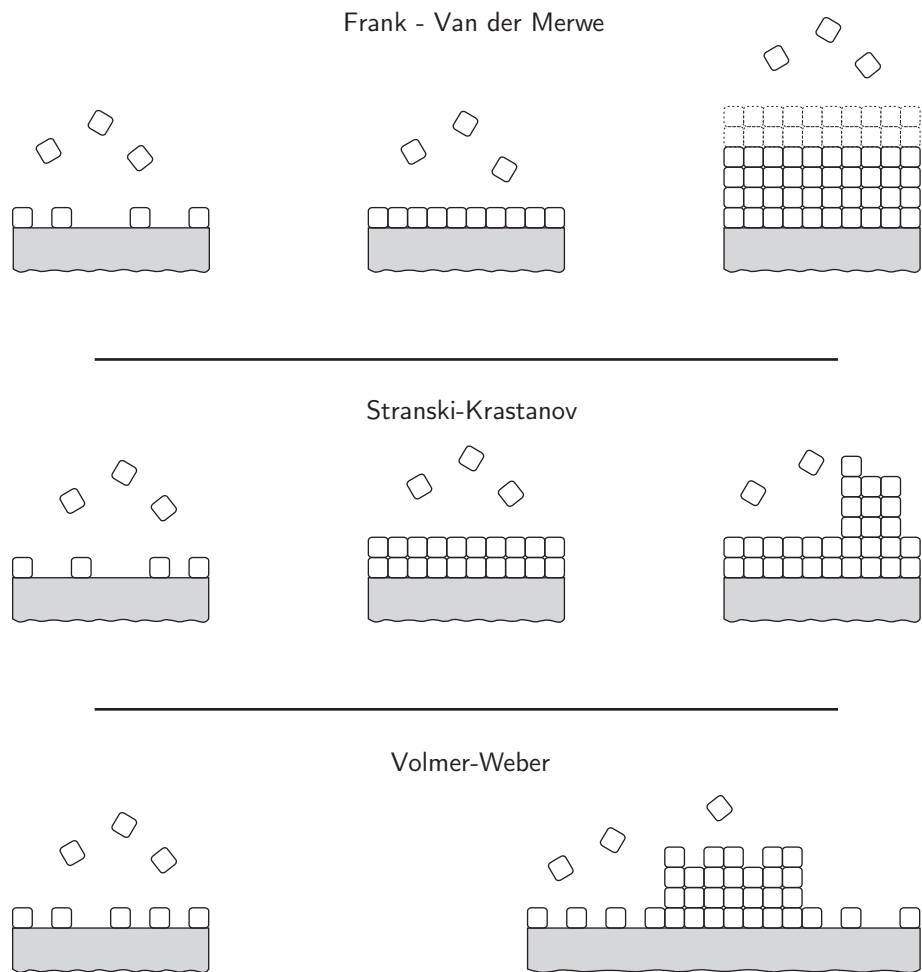
4.1.1 Approche thermodynamique

On distingue trois modes de croissance des couches minces. Elles sont déterminées par le bilan des énergies libres de surfaces et d'interfaces des espèces considérées. Cependant, la croissance n'a lieu qu'en dehors de l'équilibre thermodynamique [108]. En effet, à l'équilibre, tous les processus atomiques se déroulent à des taux équivalents dans des directions opposées. Par exemple, l'adsorption depuis une phase gazeuse se déroule à la même vitesse que l'évaporation dans la phase gazeuse, de même qu'un agrégat capture autant d'atomes qu'il s'en détache. Du point de vue macroscopique, il n'y pas de croissance nette du cristal. Il faut considérer la croissance cristalline comme un phénomène cinétique hors-équilibre. Thermodynamiquement, la croissance peut être vue comme un processus proche de l'équilibre, *i.e.* un processus quasi-statique. Le critère de Bauer (ou condition de mouillage) permet de distinguer les différents modes de croissance [109, 110, 111] :

$$\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_s + \gamma_i \quad (4.1)$$

Où γ_c est l'énergie libre de la surface de la couche mince, γ_s est l'énergie libre du substrat et γ_i est l'énergie libre de l'interface entre la couche mince et le substrat. Le signe de $\Delta\gamma$ permet la distinction des différents modes de croissance. Si $\Delta\gamma \leq 0$, le bilan d'énergie est favorable à ce que la couche déposée mouille le substrat et on peut s'attendre à une croissance couche par couche (2D ou mode Frank - Van der Merwe). Par contre si $\Delta\gamma > 0$, les conditions de mouillages ne sont plus remplies et une croissance de type 3D (mode Volmer - Weber) apparaît. Dans le cas intermédiaire (Stranski-Krastanov), une transition s'effectue entre la croissance couche par couche et la croissance 3D à partir d'une certaine épaisseur de la couche déposée.

La description thermodynamique ne permet pas d'appréhender les processus microscopiques qui contribuent à la croissance du système, ceci car les propriétés macroscopiques (*i.e.* énergie de surface et d'interfaces) ne peuvent

**Fig. 4.1:** Modes de croissance à la surface

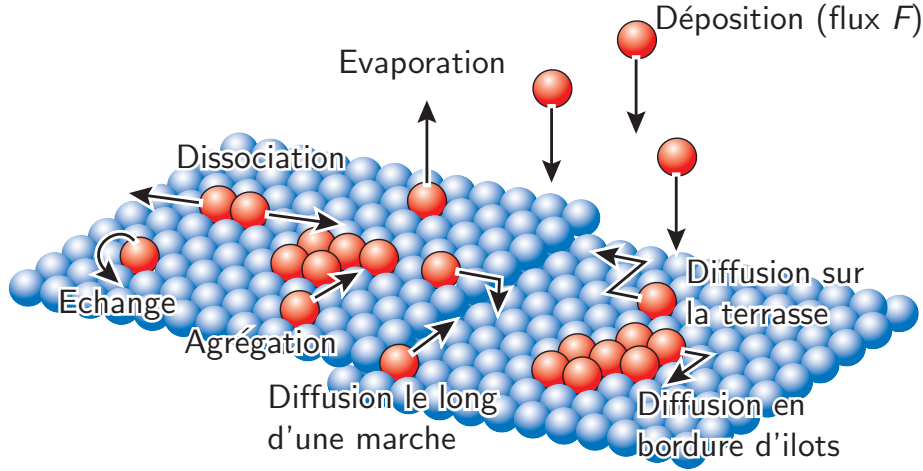


Fig. 4.2: Les processus atomiques de croissance de surface

pas être directement transposées à des nanostructures composées de quelques atomes. De plus, les conditions expérimentales lors de la croissance sont très éloignées de l'équilibre thermodynamique. Il est, dès lors, difficile de prédire la croissance du système en se basant uniquement sur des considérations thermodynamiques. La croissance du système, lorsqu'il se trouve loin de l'équilibre thermodynamique, est dirigée par la cinétique des processus atomiques.

4.1.2 Processus atomiques

La figure (4.2) illustre quelques-uns des processus atomiques contribuant à l'évolution du système. Dans cette étude, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) est utilisée. Les atomes sont déposés sur la surface à un flux F . Lorsqu'un atome se condense sur la surface, il peut suivre différents processus comme la diffusion sur une terrasse atomique ou l'agrégation à des îlots. Chacun de ces processus se produit à un taux différent, dépendant de la température, de la nature des atomes déposés et du substrat. Pour chaque processus on définit une énergie d'activation E ainsi qu'une fréquence d'essai ν_0 . Ce modèle est illustré par un atome diffusant librement sur une surface cristalline. Entre chaque étape de diffusion, l'atome se trouve sur un site d'adsorption où l'énergie du système est minimale. La fréquence ν des sauts d'un site d'adsorption à un autre suit une loi de type Boltzmann :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

avec k_B : la constante de Boltzmann, E_m : la barrière de migration et T : la température du substrat. On peut interpréter ν_0 comme la fréquence d'oscil-

lation de l'atome déposé dans le puits de potentiel créé par la corrugation de surface, et donc comme le taux auquel l'atome essaie de franchir la barrière de potentiel E_m . ν_0 correspond aux valeurs typiques des vibrations du réseau cristallin (de 10^{11} à 10^{13} Hz) et d'une manière générale, on considère cette dernière indépendante de la température. Ces hypothèses restent valides tant que $kT \ll E_m$, *i.e.* le temps passé sur le site d'adsorption est beaucoup plus grand que le temps de migration d'un site à un autre. Si $kT \gg E_m$, alors la barrière de potentiel E_m n'est plus un obstacle au déplacement de l'atome et le modèle d'oscillation au fond du puits n'est plus valide. Lors d'un processus de diffusion, l'atome ne garde pas de mémoire de son passage d'un site vers un autre, mais procède selon une marche aléatoire. La relation d'Einstein s'adapte bien au mouvement d'un atome diffusant librement sur une surface cristalline. Elle permet de relier la distance quadratique moyenne $\langle \Delta x^2 \rangle$ parcourue par le monomère à son coefficient de diffusion D :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2 d l^2 D t \quad (4.3)$$

où l est la distance entre deux sites d'adsorption, d la dimensionnalité du mouvement et D le coefficient de diffusion exprimé en sites/seconde et donné par [112, 113, 114] :

$$D = \frac{1}{2d} \nu_0 \exp \left(\frac{-E_m}{k_B T} \right) \quad (4.4)$$

Sur une surface fcc(111), le facteur $1/2d = 1/3$ [77]. Les processus atomiques dirigent l'évolution de la croissance de la surface. Le contrôle de ces processus permet d'ajuster la morphologie ainsi que la taille des nanostructures créées par épitaxie.

4.1.3 Nucléation, croissance et coalescence

On peut distinguer quatre étapes successives lors de la croissance d'îlots créés par MBE. La première étape de nucléation pure est suivie par une étape de nucléation avec croissance puis par une étape de croissance des îlots et finalement par la coalescence du dépôt. Lors du dépôt, les atomes se condensent sur la surface à un flux F . Ils diffusent alors sur cette surface avec le taux D (c.f. équ. (4.4)) jusqu'à ce qu'ils rencontrent un autre atome diffusant sur la surface. Ces deux atomes forment ainsi un dimère. Afin de simplifier la discussion, le dimère est considéré stable (relativement au temps de dépôt), la taille critique du système vaut alors $i = 1$, un îlot (en l'occurrence un atome) est de taille critique i si lorsqu'en lui ajoutant un atome il se transforme en un germe stable (*i.e.* son taux d'évaporation est inférieur à son taux de croissance). A cette étape de la croissance, on trouve principalement deux types de population sur la surface : les atomes diffusants et les dimères (supposés stables et immobiles dans ce cas). Tant que la densité

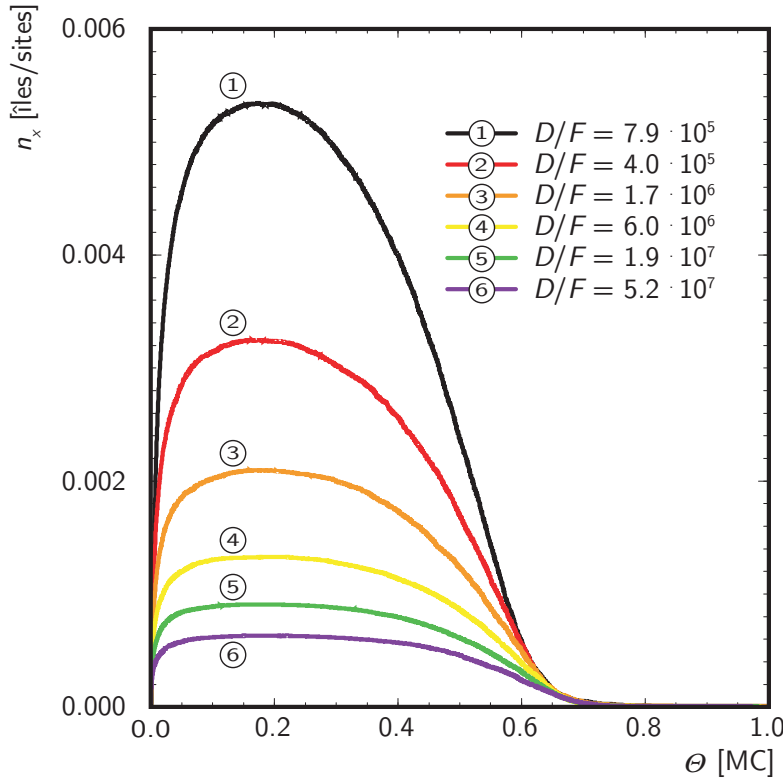


Fig. 4.3: Densités d'îlots stables en fonction du recouvrement. Le graphe illustre la croissance. Source : H. Brune *et al.* [77]

des atomes diffusants est nettement plus grande que celle des dimères, un atome diffusant a une plus grande probabilité de rencontrer un autre monomère que d'être capture par un dimère. Cette première phase, la nucléation, contribue à la croissance de la population de dimères. La probabilité qu'un monomère rencontre un dimère augmente à mesure que la population de dimères devient plus importante. Dès que la taille des populations devient équivalente la probabilité qu'un atome rencontre un dimère est semblable à celle qu'un dimère se forme. Dans cette seconde phase (nucléation et croissance) la croissance des îlots concurrence la création de nouveaux dimères. La densité d'îlots augmente jusqu'à une densité de saturation (c.f. fig. (4.3)) et la densité d'îlots stables atteints un maximum vers un recouvrement de 0.2 MC. A ce point la distance moyenne entre les îlots équivaut au libre parcours moyen des monomères et les nouveaux atomes déposés ont une grande probabilité de participer à la croissance des îlots déjà formés. C'est la phase de croissance pure. Lors de la dernière étape, la coalescence, les îlots sont suffisamment étendus afin que certains d'entre eux fusionnent, faisant ainsi chuter la densité d'îlots. La densité chute jusqu'à ce que tous les îlots soient

relié entre eux. La figure (4.3) illustre l'évolution de la densité d'îlots (exprimé en MC) en fonction du taux de recouvrement de la surface cristalline pour différentes conditions de dépôt.

4.1.4 Théorie du champ moyen

La théorie du champ moyen est établie par un système d'équations de taux couplées décrivant l'évolution temporelle de la densité des îlots en fonction de leur taille dans le cadre d'une approximation de champ moyen. Les densités des différentes espèces sont considérées uniforme sur toute la surface. Le système d'équations (4.5) et (4.6) décrit le cas où les monomères seuls diffusent. Les dimères étant stables (taille critique $i = 1$) relativement au temps de dépôt [115, 116, 78]. Le recouvrement est tel qu'il n'y a pas de coalescence.

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x - k_x F (Ft - n_1) - 2k_1 F n_1 \quad (4.5)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 + k_1 F n_1 \quad (4.6)$$

où n_1 et n_x sont respectivement la densité de monomères et la densité d'îlots stables, F est le flux auquel les atomes sont déposés sur la surface, σ_1 est le coefficient de capture d'un monomère par un autre monomère, σ_x est le coefficient de capture d'un monomère par un îlot stable, D est le coefficient de diffusion du monomère (c.f. équ. (4.4)). Le premier terme de droite de l'équation (4.5) décrit l'augmentation du taux de monomères par le flux F , le deuxième et le troisième terme décrivent la diminution du taux de monomères dû, respectivement, à la formation d'un dimère et à la capture d'un atome diffusant par un îlot stable. Le dernier terme des équation (4.5) et 4.6) prennent en compte la disparition de deux monomères lors de la formation d'un dimère lorsqu'un atome est déposé dans le voisinage direct d'un atome diffusant, avec k_1 comme coefficient de capture directe correspondant. Le terme en k_x représente la capture directe par les îlots stables. Ce terme se compose de la densité d'îlots stables, n_x , multipliée par leur taille moyenne, $(Ft - n_1)/n_x$. Le premier terme de l'équation (4.6) prend en compte la formation d'un dimère lors de la rencontre de deux atomes diffusants, alors que le dernier terme traduit la formation des dimères par capture directe lors de la déposition. Ces équations peuvent être généralisées pour une taille critique i quelconque [115].

Généralement lorsqu'on étudie la croissance et la germination d'un système métal sur métal, les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- Condensation complète, *i.e.* les atomes déposés sur la surface ne s'évaporent pas. Les atomes déposés, des métaux en général, ont une faible pression de vapeur aux températures considérées (max. ~ 400 K).
- Morphologie 2D, *i.e.* les agrégats formés sont bidimensionnels.

Sous ces hypothèses, le résultat de la théorie du champ moyen fourni le résultat suivant [78] :

$$n_x = \eta(\theta, i) \left(\frac{D}{F} \right)^{-\chi} \exp \left(\frac{E_i}{(i+2)kT} \right) \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{i}{i+2} \quad (4.7)$$

où E_i est l'énergie de liaison de l'agrégat critique, $\eta(\theta, i)$ est une fonction qui dépend du recouvrement θ et de la taille i du cluster critique. En général dans le régime de saturation de la densité d'îlots, on considère $\eta(\theta, i)$ comme constante [117, 78]. D'autre part, dans ce régime, de faibles fluctuations du recouvrement n'ont qu'une faible incidence sur la densité d'îlots stables (c.f figure (4.3)). Ainsi les seuls paramètres n'étant pas déterminés par la nature du système sont la température T et le flux de déposition F .

4.2 Système Expérimental

L'étude du Pd/Pt(111) est réalisée dans une enceinte UHV dont la pression de base est de $3 \cdot 10^{-11}$ mbar. Ce système UHV permet la préparation de l'échantillon, le dépôt par MBE de Pd sur le Pt(111), l'observation du système à l'aide d'un STM à température variable ainsi que l'analyse de la composition chimique du système à l'aide d'un spectromètre Auger. L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon en cuivre. Un manipulateur permet d'orienter l'échantillon face aux différents instruments et de poser l'échantillon sur un empilement de plaques de cuivre séparées par des anneaux de viton de façon à découpler mécaniquement le porte échantillon du manipulateur lors de la mesure STM. Une tresse en cuivre souple relie le porte-échantillon à un cryostat à flux qui permet de refroidir l'échantillon jusqu'à ~ 35 K. En dessous du porte-échantillon se trouve un filament de tungstène permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 1500 K (nécessaire lors de la préparation). Un thermocouple de type K, en contact avec le cristal mesure sa température. Lors de la mesure STM, le courant du filament est réglé par un contrôleur-régulateur de type Schlichting [118]. Ce dernier assure une précision sur la mesure absolue de la température d'environ 1 K à 77 K et une précision relative de 0.01 K sur la régulation de la température.

4.3 Préparation de l'échantillon

La propreté chimique et la qualité structurale (*i.e.* terrasse large, pas de dislocation vis, pas de crans sur les marches) de la surface de Pt(111) sont critiques pour les expériences de nucléation. En effet les défauts de structure, de même que les impuretés peuvent former des centres de nucléation pour les atomes diffusant à la surface et ainsi modifier la dynamique de la croissance relativement à une surface propre et homogène. Le crystal de

Pt(111) est nettoyé à l'aide d'un canon à ions de gaz rares (Ar). Dans un premier temps, le bombardement se déroule à température ambiante afin d'éviter de former un alliage entre le dépôt précédent et l'échantillon. Ensuite, la température de l'échantillon, tout en continuant le bombardement ionique, est augmentée à 800 K afin de faciliter la mobilité des atomes de la surface et d'obtenir une érosion de la surface couche par couche. Lorsque le bombardement est terminé, une faible pression d'oxygène ($3 \cdot 10^{-8}$ mbar) est introduite dans la chambre de préparation. Les agrégats de carbone présents naturellement dans le Pt sont transformés en CO et CO₂ volatiles qui désorbent facilement de la surface. L'échantillon est ensuite recuit à 1400 K afin que la surface soit la plus plane possible. L'élévation de température lors du recuit est rapide (env. 50 K/s). On limite ainsi la diffusion des impuretés de volume vers la surface. Le refroidissement se déroule plus lentement (env. -2 K/s) de manière à ce que la surface soit le plus proche de l'équilibre thermodynamique et donc la plus lisse possible. Ce cycle est répété plusieurs fois (au minimum 2 à 3 fois) par jour. La surface préparée à l'aide de cette méthode présente des terrasses d'une largeur d'environ 1000 Å séparées par des marches mono-atomiques.

4.4 Etude de nucléation en fonction de la température de dépôt

Le Pd est déposé sur le Pt(111) (préparé selon la technique décrite à la section 4.3) à différentes températures sous un flux F de $1.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s, jusqu'à atteindre un recouvrement de la surface de Pt(111) de 0.1 MC. L'échantillon est ensuite observé à l'aide du STM. La température de dépôt est maintenue constante durant toute la mesure STM. Les images obtenues à l'aide du STM permettent de déterminer la densité totale d'îlots stables présents sur le substrat. Le $\log_{10}(n_x)$ est reporté dans un graphe en $1/T$. La figure (4.4) illustre trois images STM du Pd/Pt(111) pour différentes températures de dépôt et d'observations (100 K, 200 K et 300 K). À mesure que la température augmente la taille des îlots croît et la densité d'îlots stable diminue, indiquant que le libre parcours moyen des espèces diffusant en surface (monomère, dimère, ...) augmente. Les îlots de Pd formés sur le Pt(111) sont compacts (par opposition à ramifiés) et dans cette gamme de température la diffusion des atomes en bordure d'îlots est activée. Le profil de densité d'îlots en fonction de la température de dépôt est analysé à l'aide d'une intégration numérique des équations de champ moyen présentée précédemment (c.f. section 4.1.4). Les processus atomiques considérés dans les équations de taux sont définis par deux paramètres : leur énergie d'activation et une fréquence d'essai (c.f. 4.2). A. Eichler (université de Vienne)¹ a déterminé à l'aide de calculs *ab initio* les barrières énergétiques de migra-

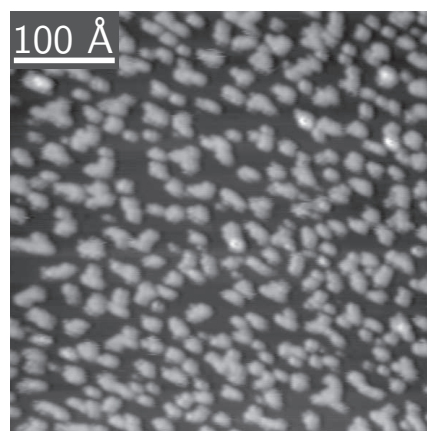
¹Andreas Eichler, Institute of Material Science

University of Vienna, Austria, Sensengasse 8/12, 1090 Vienna

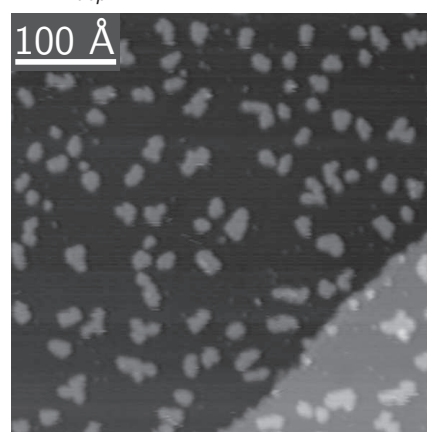
andreas.eichler@univie.ac.at, <http://cms.mpi.univie.ac.at/eichler>

tion du monomère $E_{m,1}$, du dimère $E_{m,2}$, du trimère $E_{m,3}$ sur une surface de Pt(111) ainsi que l'énergie de dissociation du dimère $E_{\text{diss},2}$. La figure (4.5) illustre les résultats obtenus. Les valeurs des barrières énergétiques sont :

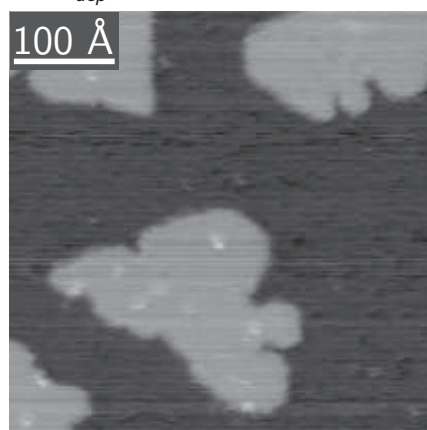
- $E_{m,1} = 220$ meV.
- $E_{m,2} = 323$ meV.
- $E_{m,3} = 426$ meV.
- $E_{\text{diss},2} = 373$ meV.



$T_{dep} = 100 \text{ K}; \theta = 0.1 \text{ MC}$



$T_{dep} = 200 \text{ K}; \theta = 0.1 \text{ MC}$



$T_{dep} = 300 \text{ K}; \theta = 0.2 \text{ MC}$

Fig. 4.4: Images STM montrant la variation de la densité d'îlots stables en fonction de la température de dépôt du Pd sur Pt(111) ($F = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ MC/s}$).

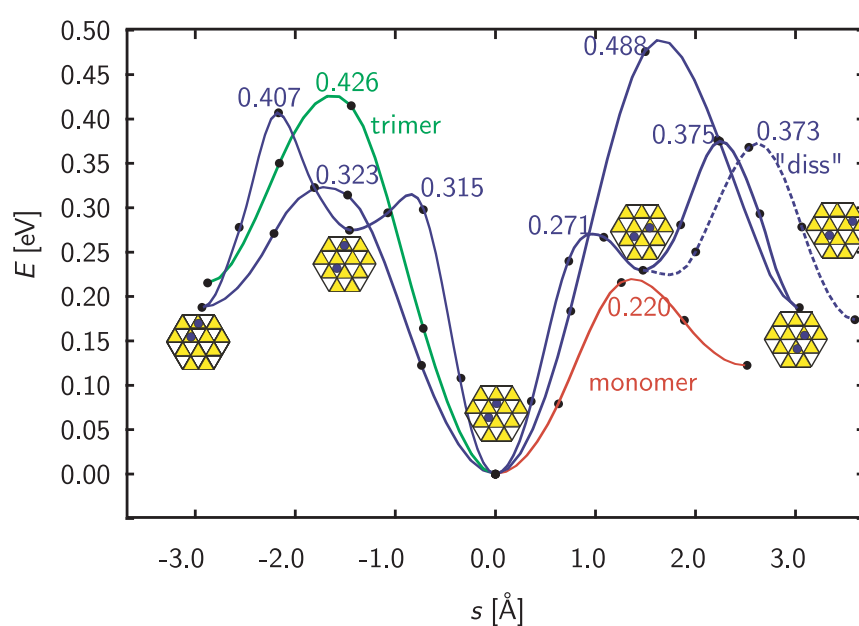


Fig. 4.5: Calculs *ab initio* des énergies de diffusion du monomère, du dimère, du trimère et de l'énergie de dissociation du dimère du Pd sur une surface de Pt(111). Source : A. Eichler (Université de Vienne).

4.4.1 Développement des équations de taux au dimères et trimères

Le système d'équation de taux (4.8) à (4.11) est une extension du système précédent (c.f. équations (4.5) et (4.6)) à la diffusion du di- et tri-mère et à la dissociation du dimère. La formation d'un $i + j$ -mère ($j > i$) résulte de la capture du i -mère par le j -mère (dans le cas où le i -mère diffuse) le taux de ce processus est donné par le produit $\sigma_{i \rightarrow j} n_i n_j$ où $\sigma_{i \rightarrow j}$ est le coefficient de capture du i -mère par le j -mère. Dans le cas où le j -mère diffuse, on peut considérer la capture du j -mère par le i -mère comme un nouveau processus, dont le taux vaut $\sigma_{j \rightarrow i} n_i n_j$. En toute généralité, $\sigma_{j \rightarrow i}$ est différent de $\sigma_{i \rightarrow j}$. Néanmoins afin de réduire le nombre de paramètres dans les équations de taux, on ne considère que les coefficients de capture du monomère par une autre unité et on les utilise également pour la capture d'unités plus grandes. Ainsi on obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & F - 2\sigma_1 D_1 n_1^2 - \sigma_2 (D_1 + D_2) n_1 n_2 - \sigma_3 (D_3 + D_1) n_1 n_3 \\ & - \sigma_x D_1 n_1 n_x - 2k_1 F n_1 - k_2 F (2n_2) - k_3 F (3n_3) \\ & - k_x F (Ft - n_1 - 2n_2 - 3n_3) + 2\gamma_2 n_2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} = & \sigma_1 D_1 n_1^2 - \sigma_2 (D_1 + D_2) n_1 n_2 - \sigma_3 (D_3 + D_2) n_2 n_3 \\ & - 2\sigma_2 D_2 n_2^2 - \sigma_x D_2 n_2 n_x + k_1 F n_1 - k_2 F (2n_2) - \gamma_2 n_2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & \sigma_2 (D_1 + D_2) n_1 n_2 - \sigma_3 (D_3 + D_1) n_1 n_3 - \sigma_3 (D_3 + D_2) n_2 n_3 \\ & - 2\sigma_3 D_3 n_3^2 - \sigma_x D_3 n_3 n_x + k_2 F (2n_2) - k_3 F (3n_3) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_x}{dt} = & \sigma_3 (D_3 + D_1) n_1 n_3 + \sigma_3 (D_3 + D_2) n_2 n_3 \\ & + \sigma_2 D_2 n_2^2 + \sigma_3 D_3 n_3^2 + k_3 F (3n_3) \end{aligned} \quad (4.11)$$

où F est le taux auquel les atomes sont déposés sur la surface, n_1, n_2, n_3 et n_x sont respectivement les densités de monomères, dimères, trimères et îlots de taille supérieurs à 3 atomes sur la surface. $\sigma_{i=1,2,3,x}$ est le coefficient de capture des monomères par des îlots de différentes tailles, D_1, D_2 et D_3 sont respectivement les coefficients de diffusion des monomères, dimères et trimères, k est le coefficient de capture directe.

Le flux F est le terme de source et ne dépose que des monomères sur la surface. Il entre directement en compte dans l'équation (4.8). Dans ce système d'équations, les termes de type $\sigma_j (D_j + D_i) n_i n_j$ avec $j > i$ correspondent à la formation d'un $i + j$ -mère lors de la diffusion d'un j -mère (ou i -mère) et lors de sa capture par un i -mère (ou j -mère). Ce terme contribue à la diminution des taux de i - et j -mères et à l'augmentation des taux de $i + j$ -mères. Les termes de type $\sigma_i D_i n_i$ comptent deux fois dans la diminution des

i -mères et une fois dans l'augmentation des $2i$ -mères. Les termes $k_i F z_i$, où $z_i = i n_i$ est le recouvrement contenu dans les îlots de taille i , correspondent à la création d'un $i + 1$ -mère lorsqu'un atome est directement déposé sur ou en bordure d'un i -mère. Ils contribuent à l'augmentation de la densité de $i + 1$ -mères ainsi qu'à la diminution des i -mères et des monomères. Le terme $\gamma_2 n_2$ correspond à la dissociation du dimère. Il entre en compte dans l'équation (4.9) pour la diminution de la densité de dimère et dans l'équation (4.8) pour la création de deux monomères. Le système d'équations différentielles est résolu numériquement à l'aide du logiciel Mathematica 5.0. Le programme est présenté dans l'annexe A pp. 125.

En toute généralité, on peut définir un coefficient k_i de capture direct pour chaque espèce considérée. Les termes de capture directe sont de la forme $k_i F z_i$ où z_i est le taux de recouvrement de l'espèce considérée. L'argument principal du dépôt est le facteur géométrique qui est contenu dans z_i . Ainsi on peut choisir un k unique pour toutes les espèces considérées qui permet d'ajuster la proportion de croissance due au processus de capture direct par rapport à celle due au processus de diffusion.

Dans cette étude, les coefficients de capture sont déterminés à l'aide de l'approximation dite *lattice approximation* (c.f équ. (4.13) et (4.14)). Dans cette approximation les îlots sont placés sur un réseau périodique et l'équation de diffusion est résolue pour cette situation, on obtient alors :

$$\left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{\text{en bordure d'îlot de taille } i} = \sigma_i \quad (4.12)$$

En réalité les îlots sont distribués de manière aléatoire sur le substrat pour autant que ce dernier soit homogène. Ainsi, *lattice approximation* surestime les corrélations entre îlots et fournit une limite supérieure aux coefficients de capture. *Lattice approximation* fournit le coefficient de capture σ_k du monomère par un îlot de taille k [115] :

$$\sigma_k = \frac{4\pi n_x (1 - Z_k) L_k^2}{\ln(1/Z) - \frac{(3 - Z)(1 - Z)}{2}} \quad (4.13)$$

où L_k est implicitement déterminé par [119, 115] :

$$n_x \pi L_k^2 \left\{ \ln \left(\frac{\pi L_k^2}{k} \right) - \left[1 - \left(\frac{k}{\pi L_k^2} \right) \right] \right\} = \ln(1/Z) - (1 - Z) \quad (4.14)$$

Le coefficient de capture pour les x -mères est donné par la formule [120] :

$$\sigma_x = \frac{4\pi(1 - Z)}{\ln(1/Z) - (3 - Z)(1 - Z)/2} \quad (4.15)$$

4.4.2 Vérification du système d'équations de taux

Afin de valider l'approche les résultats numériques des équations (4.8) à (4.11) sont comparés avec les mesures STM et les simulations Monte-Carlo cinétique (KMC) du système Ag/Pt(111) (fig. 6a référence : [77]). Les caractéristiques de l'Ag/Pt(111) sont les suivantes [77] :

- $i = 1$ pour $T \lesssim 110$ K
- $E_m = 168 \pm 5$ meV
- $\nu_0 = 7 \cdot 10^{13 \pm 0.3}$ Hz
- $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s
- $\theta = 0.12$ MC

Les barrières de diffusion du dimère, du trimère ainsi que l'énergie de dissociation du dimère sont fixées à des valeurs suffisamment élevées de manière à ce que ces processus n'entrent pas en action sur la plage de température considérée (*i.e.* le dimère est stable et immobile). La figure (4.6) illustre les résultats obtenus à l'aide des équations de taux (en traits fins continus et pointillés), les mesures STM et les simulations KMC d'Ag/Pt(111) (en traits forts continus). Trois types de courbes différentes sont présentées sur la figure (4.6), la densité totale d'îlots à la fin du dépôt ($n_x + n_3 + n_2 + n_1$), la densité d'îlots stables ($n_x + n_3 + n_2$) à la fin du dépôt et la densité d'îlots stables ($n_x + n_3 + n_2$) 2 heures après la fin du dépôt. Cette dernière valeur est motivée par le fait que les mesures STM sont réalisées entre 1/2 heure et 3 heures après la fin du dépôt. Sur la plage de température considérée et pour les différentes densités calculées, les équations de taux présentent les mêmes tendances que les simulations KMC respectives. Sur la plage $9 \leq \log_{10}(D/F) \leq 4$ les densités calculées sont en bon accord avec les simulations KMC. L'écart observé sur la plage $4 \leq \log_{10}(D/F) \leq -1$ traduit le fait que les équations de taux intègrent des grandeurs moyennes, *i.e.*, les densités des différentes espèces sont considérées uniformes sur toute la surface alors que sur un substrat homogène les îlots sont repartis de manière aléatoire. Le coefficient de capture directe permet d'ajuster la densité d'îlots à basse température. On obtient un bon accord en choisissant un coefficient unique $k_{1,2,3,x} = 8$. Le système d'équations (4.8) à (4.11) fournit une estimation pertinente des différentes densités d'îlots considérées.

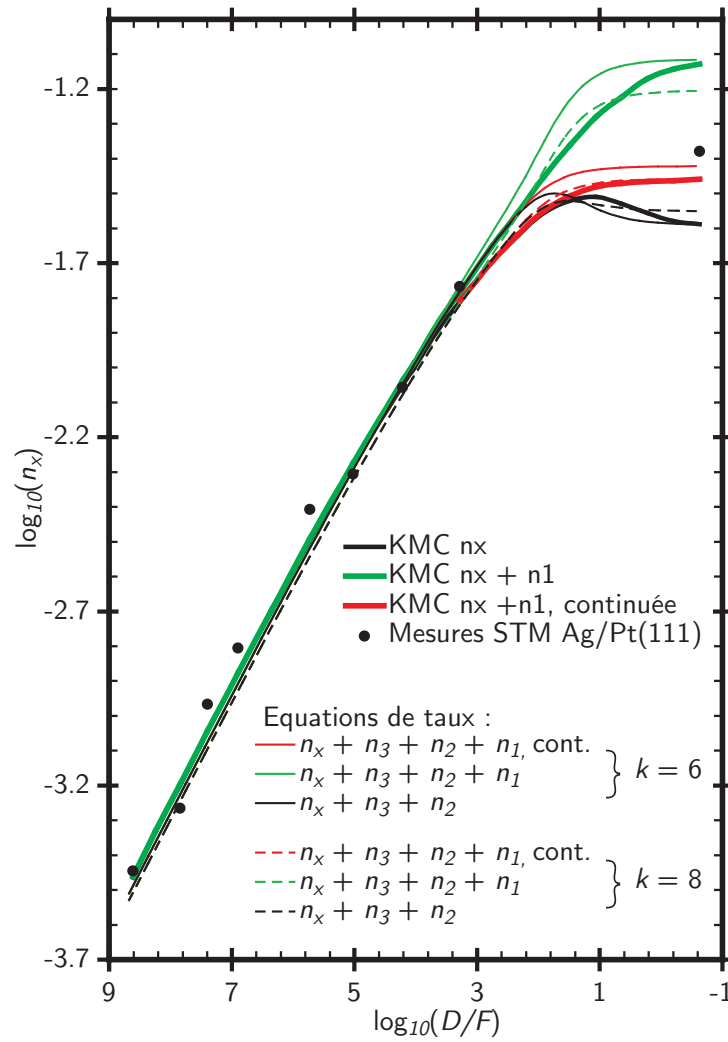


Fig. 4.6: Comparaison des équations de taux avec les simulations Monte-Carlo cinétique calculées pour le système Ag/Pt(111). Source des mesures STM et des courbes KMC : Brune *et al* [77]

4.4.3 Pd/Pt(111)

La figure (4.7) illustre les densités d'îlots mesurées du Pd/Pt(111) et les densités calculées à l'aide des équations de taux (4.8) à (4.11) en utilisant les énergies de migrations ($E_{m,1}$, $E_{m,2}$, $E_{m,3}$) et de dissociation du dimère ($E_{diss,2}$) déterminées (c.f. fig. (4.5)) par A. Eichler. Les coefficients de capture directe sont fixés conformément au système Ag/Pt(111) à $k_{1,2,3,x} = 8$. Les deux paramètres libres restants sont la fréquence d'essai des processus de diffusions ν_0 et la fréquence d'essai du processus de dissociation du dimère $\nu_{diss,2}$. On obtient un accord avec les valeurs expérimentales en fixant :

- $\nu_0 = 3 \cdot 10^{9 \pm 0.3}$ Hz
- $\nu_{diss,2} = 10^{12 \pm 0.5}$ Hz

Plage de température : $1/T \gtrsim 0.008$ 1/K

Les courbes en traits fins (pointillés et continus) illustrent les densités suivantes (c.f. fig. 4.7) :

- $n_x + n_3 + n_2 + n_1$
- $n_x + n_3 + n_2$
- $n_x + n_3$

Les courbes en pointillés correspondent à une densité d'îlots calculée à la fin du dépôt, celles en trait continu correspondent une densité d'îlots calculée deux heures après la fin du dépôt. Sur cette plage de température, les processus de diffusion du dimère et du trimère de même que la dissociation du dimère sont inhibés. Ils n'ont donc pas d'influence sur la densité d'îlots calculée. La densité d'îlots ne dépend que de la diffusion des monomères et du processus de capture directe.

La densité d'îlots calculée 2 heures après le dépôt sur la plage $0.008 \lesssim 1/T \lesssim 0.013$ subit un changement de régime. On observe un régime ($1/T \gtrsim 0.013$), où la diffusion du monomère est "lente". La distance caractéristique franchie par un monomère (pendant la phase post-dépôt) est nettement plus faible que la distance moyenne séparant deux îlots. Ainsi, la probabilité qu'il rencontre un îlot (ou un autre monomère) est faible. A l'inverse, dans le second régime sur la plage $0.008 \lesssim 1/T \lesssim 0.009$, la diffusion du monomère est plus "rapide" et la distance caractéristique qu'il parcourt est de l'ordre de la distance moyenne entre deux îlots. Par suite, la probabilité qu'il s'aggrave à un îlot (ou un autre monomère) augmente relativement au régime précédent conduisant à une diminution de la densité totale d'îlots. Afin de mettre en évidence ce changement de régime, on détermine la longueur caractéristique L (*i.e.* la distance moyenne franchie par diffusion entre le point de départ et d'arrivée du monomère dans la phase de post-dépôt après 2 heures) franchie par un atome lors de sa diffusion. Elle est déterminée à l'aide de la relation d'Einstein (c.f. équ. (4.3)) :

$$L = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \quad (4.16)$$

L est donné en unité de distance entre deux sites d'adsorption. La figure (4.8) illustre la longueur caractéristique L du mouvement de diffusion d'un monomère en fonction de la température. Le rayon de la cellule unité autour d'un îlot pour une densité $\log_{10}(n_x) = -1.2$ (*i.e.* la densité totale d'îlots calculée à basse température) vaut $R_{n_x} = 2.2$. L'intersection entre les deux droites à $1/T \approx 0.0115$ 1/K correspond sur la figure (4.7) au changement de régime post-dépôt d'une diffusion "rapide" *i.e.* la longueur caractéristique du mouvement de l'atome de l'ordre de la distance moyenne entre deux îlots, à une diffusion "lente" (L est inférieur à la distance entre deux îlots).

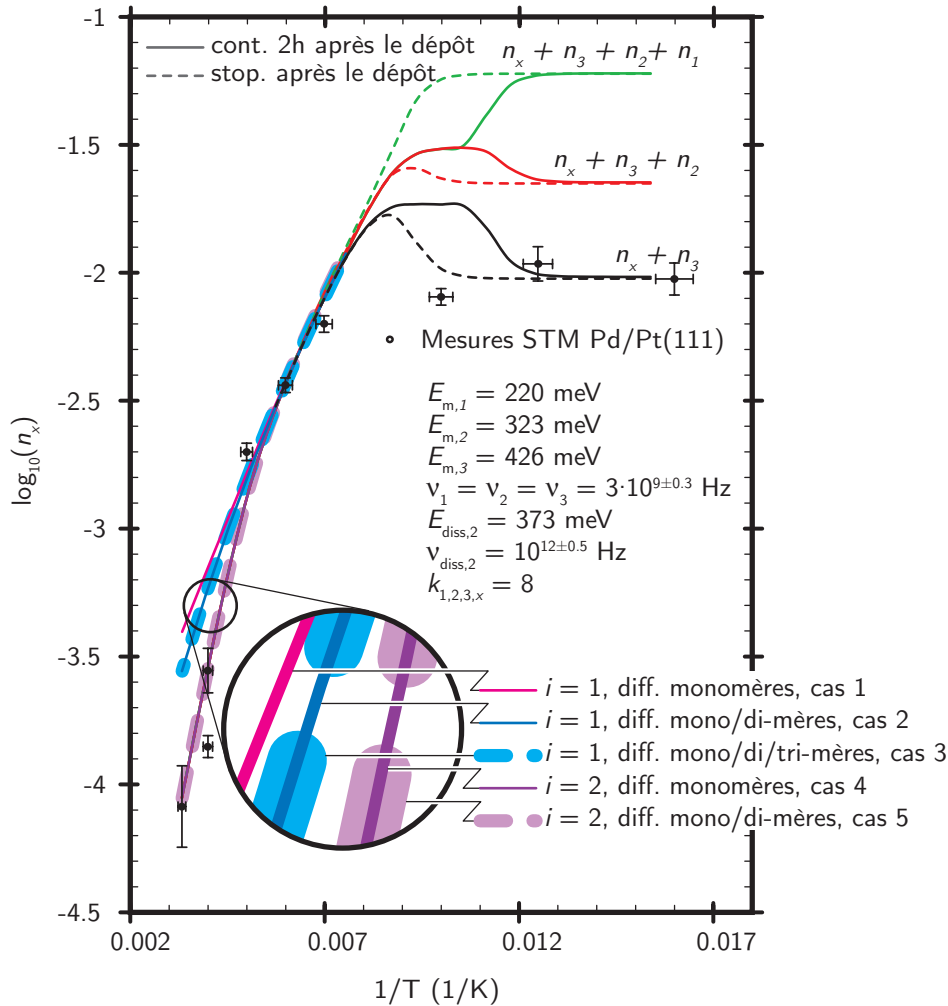


Fig. 4.7: Densités d'îlots stables mesurées (points) et calculées (traits) à l'aide des équations de taux (4.8 - 4.11) pour le système Pd/Pd(111) ($\theta = 0.01$ MC, $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ MC/s). Les barrières énergétiques sont déterminées par une méthode *ab initio* (Source : A. Eichler, Vienne).

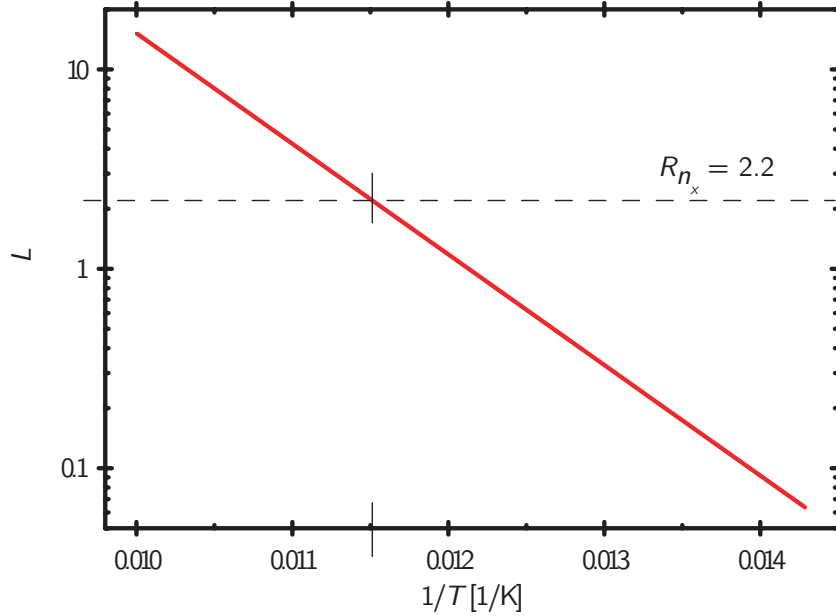


Fig. 4.8: Longueur caractéristique (en trait continu) du mouvement de diffusion du monomère en fonction de la température. La ligne horizontale (en trait interrompu) illustre le rayon moyen de la cellule unité d'un îlot pour une densité d'îlots $\log_{10}(n_x) = -1.2$ (i.e. la densité d'îlots calculée à basse température). L'intersection des deux droites a lieu à $1/T \simeq 0.0115$ 1/K, elle correspond à la modification de régime de la densité d'îlots calculée à basse température

La diffusion post-dépôt permet de comprendre la disparition des monomères sur la plage $0.008 \lesssim 1/T \lesssim 0.01$ mais elle ne permet pas d'appréhender la densité d'îlots mesurée. Le STM permet d'observer toutes les tailles d'îlots présentes sur le substrat. On s'attend donc à observer la densité totale d'îlots calculée ($n_x + n_3 + n_2 + n_1$) 2 heures. Cependant, la densité d'îlots mesurée coïncide avec la densité d'îlots calculée de taille supérieure à 2 ($n_x + n_3$) indiquant que les monomères et les dimères se sont agrégés sur des îlots de tailles supérieures. La comparaison des trois densités calculées 2 heures après le dépôt signale qu'il devrait subsister, sur le substrat, des monomères et des dimères. Cette contradiction révèle que la diffusion du monomère n'est pas le processus conduisant dans ce cas à l'agrégation des monomères et des dimères sur les îlots de tailles supérieures.

On peut considérer deux causes induisant une diminution de la densité d'îlots observées. Premièrement, en supposant une forte interaction entre la pointe du STM, le monomère et le dimère, on peut présumer que ces derniers sont déplacés sur le substrat lors du balayage de la pointe et s'agrègent sur des îlots de tailles supérieures moins sensibles au passage de la pointe

du STM. On observerait ainsi la densité d'îlots calculée $n_x + n_3$. Deuxièmement, la faible densité d'îlots observée à basse température peut aussi s'expliquer par un processus de type *easy attachment* (*i.e.*, la barrière de migration sur la surface est moindre dans le voisinage d'un îlot). Ainsi lorsqu'un monomère se trouve dans le voisinage d'un îlot la probabilité qu'il s'y agrège est supérieure relativement au cas où le processus d'*easy attachment* est absent. Cet effet conduit à une diminution de la densité d'îlots à basse température [77]. A basse température la diffusion sans *easy attachment* sur la surface est inhibée et la formation d'îlots est principalement due à la capture directe. Le processus d'*easy attachment*, à basse température, agrandit la zone d'influence du processus de capture directe. Du point de vue des équations de taux, le processus d'*easy attachment* peut se traduire par des coefficients de capture directe élevés.

La figure (4.9) illustre deux courbes de densité d'îlots calculées ($n_1 + n_2 + n_3 n_x$ à la fin du dépôt) avec des coefficients de capture directe différents :

- $k_{1,2,3,x} = 8$.
- $k_{1,2,3} = 100$, $k_x = 12$.

La première situation correspond au cas à basse température sans *easy attachment*, la deuxième à celui avec *easy attachment*. A basse température, on obtient un bon accord entre la densité d'îlots calculée (avec $k_{1,2,3} = 100$, $k_x = 12$) et la densité d'îlots observée. Ainsi la faible densité d'îlots observée à basse température peut s'expliquer par un processus d'*easy attachment* et/ou un processus de capture directe accru. A haute température les deux densités d'îlots calculées se confondent signalant que l'effet de la capture directe s'annule.

Plage de température : $0.005 \text{ 1/K} \lesssim 1/T \lesssim 0.008 \text{ 1/K}$

Sur cette plage, toutes les courbes de densités calculées sont confondues. L'effet de la diffusion post-dépôt s'annule et la croissance du système est principalement due à la diffusion du monomère. Dans cette plage, la théorie du champ moyen est en bon accord avec les mesures expérimentales et on peut l'utiliser pour déduire les paramètres de diffusion, $E_{m,1}$ et ν_1 .

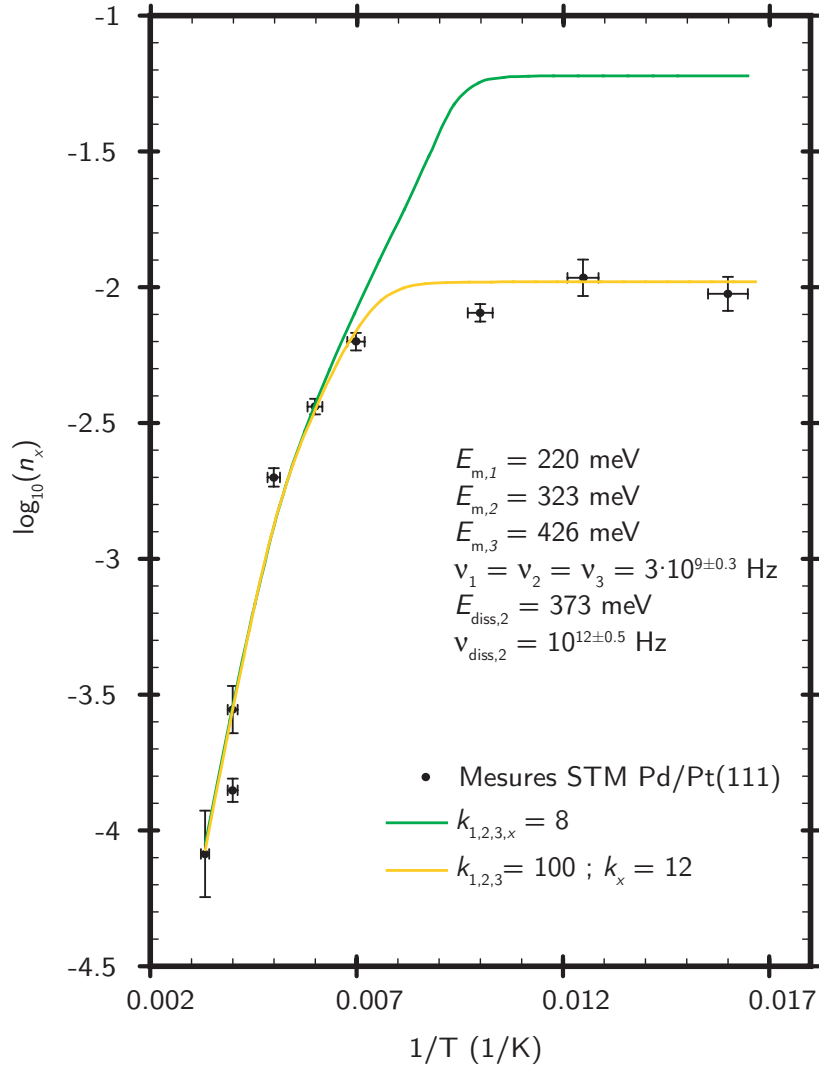


Fig. 4.9: Densités d'îlots stables en fonction de la température pour le système Pd/Pt(111) ($\theta = 0.01 \text{ MC}$, $F = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Mc/s}$). Le graphe illustre l'effet de coefficients de capture directe élevés sur la densité d'îlots stables calculée à l'aide des équations de taux (4.8 - 4.11). A basse température, la densité d'îlots s'abaisse, elle est proche des valeurs observées. A haute température, les deux densités calculées se confondent, l'effet des coefficients de capture directe disparaît.

Plage de température : $1/T \lesssim 0.005$ 1/K

Dans cette gamme de température, les mesures expérimentales montrent une modification de régime de la densité d'îlots stables. En effet, si on ne considère que la diffusion du monomère lors de l'intégration des équations (4.8 - 4.11), alors la densité d'îlots calculée diverge des mesures expérimentales. Les situations suivantes sont considérées lors de l'intégration des équations de taux afin de définir les processus atomiques qui dirigent la dynamique du système Pt/Pd(111) :

1. Diffusion du monomère uniquement, dimère stable ($i = 1$).
2. Diffusion du monomère et du dimère, dimère stable ($i = 1$).
3. Diffusion du monomère, du dimère et du trimère, dimère stable ($i = 1$).
4. Diffusion du monomère et dissociation du dimère ($i = 2$).
5. Diffusion du monomère et du dimère, dissociation du dimère ($i = 2$).

Ces différentes situations sont détaillées dans l'insert de la figure (4.7). La diffusion du dimère provoque une diminution de la densité d'îlots relativement à la situation 1 (diffusion du monomère uniquement). Néanmoins, les calculs de densité du cas 2 ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales. D'autre part, la diffusion du trimère (cas 3) ne provoque pas de changements notables de la densité d'îlots sur la gamme de températures considérée relativement au cas 2. En revanche, l'activation de la dissociation du dimère (cas 4) assure une bonne corrélation de la densité d'îlots calculée avec les mesures expérimentales. Il n'y a pas de différences significatives entre les cas 4 et 5, la modification du régime de densité d'îlots du Pt/Pd(111) dans ce régime étant principalement dirigée par le processus de dissociation du dimère. Cet effet s'explique en partant de l'équation (4.7) indiquant qu'un changement de la taille critique i implique une modification du facteur χ . Cet influence sur la densité d'îlots stables n_x est plus importante que celle produite par une espèce supplémentaire commençant à diffuser.

A l'aide des barrières énergétiques calculées par A. Eichler, deux mécanismes sont mis en évidence lors de la croissance du Pd/Pt(111) : la diffusion du monomère et la dissociation du dimère. Cependant le préfacteur des processus de diffusion ($\nu_0 = 3 \cdot 10^{9 \pm 0.3}$ Hz) utilisé afin de faire coïncider la théorie de champ moyen avec les mesures expérimentales rapporte une image peu réaliste des processus atomiques. En effet, on s'attend à ce que la fréquence d'essai d'un processus de diffusion soit comparable à celle de l'oscillation d'un atome dans un puits de potentiel créé par la corrugation de la surface (typiquement 10^{12} Hz). Afin d'obtenir une image plus réaliste du système Pd/Pt(111) lors de l'intégration des équations de taux, on fixe la fréquence d'essai des différents processus à 10^{12} Hz. Lors de cette intégration les processus pris en compte sont la diffusion du monomère et la dissociation du dimère. La figure (4.10) illustre les résultats obtenus comparés avec les mesures expérimentales. Un bon accord est obtenu entre les densités calculées

et les mesures STM pour les valeurs suivantes :

- $E_{m,1} = 300 \pm 10$ meV
- $E_{diss,2} = 425 \pm 25$ meV

Ainsi, les barrières énergétiques de migration du monomère et de dissociation du dimère calculées à l'aide la méthode *ab initio* (c.f. figure (4.5)) sont sous-estimées relativement à celles que l'on peut déterminer expérimentalement (*i.e* en fixant la fréquence d'essai des processus). Si l'on suppose que

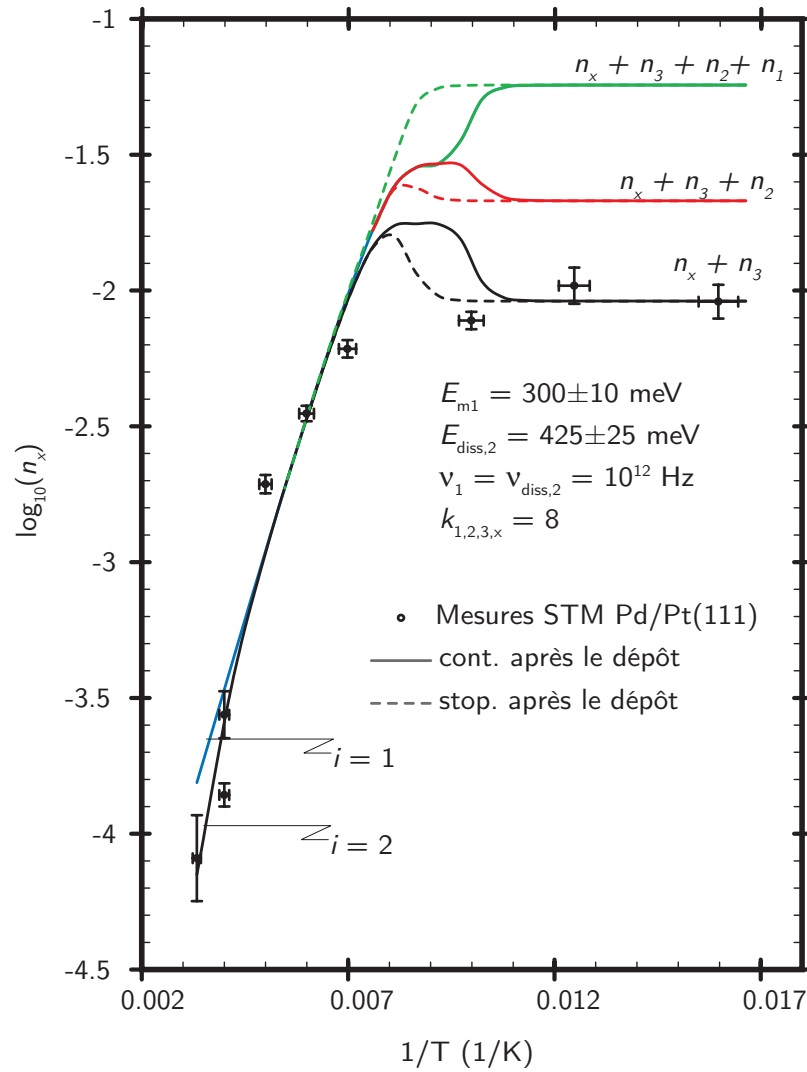


Fig. 4.10: Densités d'îlots stables mesurées (points) et calculées (traits) à l'aide des équations de taux (4.8 - 4.11) pour le système Pd/Pd(111) ($\theta = 0.01$ MC, $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ Mc/s). La fréquence d'essai des processus atomiques est fixée à $\nu_1 = \nu_{diss,2} = 10^{12}$ Hz.

les barrières de migration du dimère et du trimère sont sous-estimées dans les mêmes proportions que la barrière de migration du monomère, on obtient les mêmes conclusions, comme l'illustre la figure (4.11), que dans le cas théorique (*i.e.* calcul *ab initio* des barrières énergétiques), à savoir que l'évolution de la densité d'îlots est dirigée par la diffusion des monomères et la dissociation des dimères. De même, à basse température, on obtient, à l'instar du cas théorique (c.f. figure (4.9)), un bon accord entre les densités d'îlots mesurées et calculées avec des coefficients de capture élevés ($k_{1,2,3=100}$ et $k_x = 12$).

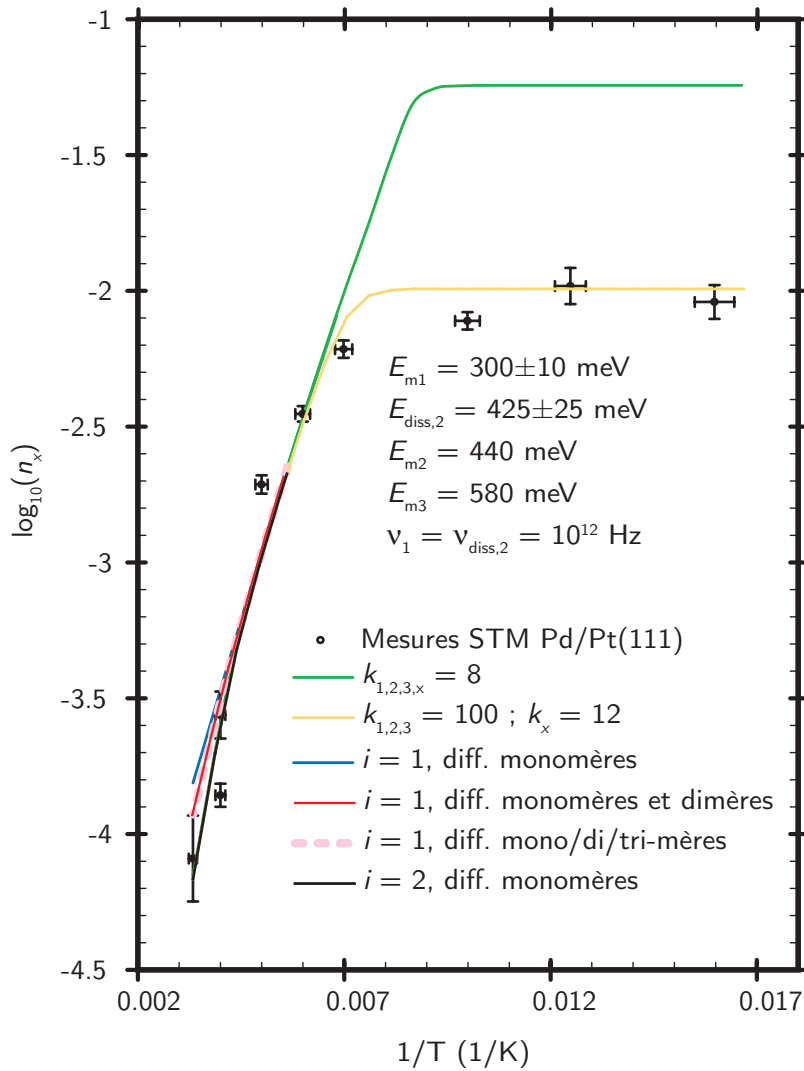


Fig. 4.11: Densités d'îlots stables mesurées (points) et calculées (traits) à l'aide des équations de taux (4.8 - 4.11) pour le système Pd/Pd(111) ($\theta = 0.01 \text{ MC}$, $F = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Mc/s}$). La fréquence d'essai des processus atomiques est fixée à $\nu_1 = \nu_{diss,2} = 10^{12} \text{ Hz}$.

Conclusions

L'analyse de la densité d'îlots en fonction de la température de dépôt par le biais de la théorie du champ moyen permet de mettre en évidence deux régimes dans l'évolution de la densité d'îlots en fonction de la température.

Sur la plage $0.005 \lesssim 1/T \lesssim 0.008$, la croissance est dominée par diffusion du monomère. Sur la plage de température supérieure ($0.02 \lesssim 1/T \lesssim 0.005$) la dissociation du dimère joue un rôle prépondérant. Avec des préfacteurs réalistes, on obtient $E_{m,1} = 300 \pm 10$ meV et $E_{diss,2} = 0.425 \pm 25$ eV, soit des valeurs légèrement plus élevées que les résultats obtenus par la fonctionnelle de densité, $E_{m,1} = 220$ meV et $E_{diss,2} = 373$ meV.

A basse température la faible densité d'îlots stables observée peut s'expliquer soit par une forte interaction entre la pointe et le espèce présente à la surface, soit par d'un phénomène d'*easy attachment*.

Conclusions et Perspectives

Durant ce projet de thèse, on a conçu et assemblé un nouveau dispositif expérimental de microscopie à balayage à effet tunnel (STM) permettant la préparation et la mesure d'échantillons dans un environnement à ultra haut vide (UHV), à très basse température (~ 1 K) et dans un champ magnétique intense (8.5 T). Ce dispositif est conçu pour l'étude d'impuretés magnétiques déposés sur des surfaces métalliques non-magnétiques. En parallèle, on a effectué des mesures par rayonnement synchrotron sur les propriétés magnétiques d'impuretés de Fe, Co et Ni déposées sur des surfaces métalliques non-magnétiques et on a étudié les propriétés de nucléation et de germination d'atomes de Pd sur une surface de Pt(111)

La réalisation du nouveau dispositif expérimental comprend les éléments suivants :

- Un système d'enceintes UHV.
- Un cryostat à ^3He .
- Un système d'amortissement des vibrations mécaniques.
- Un système de transfert des échantillons.
- Un microscope à effet tunnel (STM).

On a conçu et assemblé un système d'enceintes UHV se composant d'une chambre de préparation reliée à un sas et à la chambre du STM supportant le cryostat. Le sas permet d'ajouter ou de retirer des échantillons sans détruire le vide dans le dispositif UHV. La chambre de préparation permet le nettoyage de l'échantillon et l'évaporation de couches minces. La température de l'échantillon peut varier de 40 à 1300 K. On a participé au développement du cryostat à ^3He réalisé par la firme Janis Research Co. Le cryostat présente un système original de chargement de l'échantillon par le bas. Afin d'assurer un bon contact thermique entre le cryostat et l'échantillon, ce dernier est fixé de manière rigide au cryostat. Ceci a conduit à la conception d'un système d'amortissement de l'ensemble du dispositif expérimental. Ce système d'amortissement se compose de trois étages d'amortissement mécanique. Le premier et le second étage permettent de découpler l'ensemble des enceintes UHV du bâtiment. Le troisième étage assure un découplage mécanique du cryostat à ^3He . Le dispositif, afin de le protéger des perturbations acoustiques, est enfermé dans une chambre d'isolation phonique. Ce système devrait permettre d'atteindre une stabilité de la distance pointe-échantillon

de l'ordre de $1/1000 \text{ \AA}$ pic à pic avec une bande passante de 1 kHz. Afin de transférer l'échantillon entre la chambre de préparation et le cryostat, un porte-échantillon et une pince ont été réalisés. Le porte-échantillon assure, de manière reproductible, les connexions électriques de l'échantillon. Il permet, à l'aide de la pince, un transfert aisé et sécurisé de l'échantillon entre la chambre de préparation et son emplacement de mesure dans le STM. La pince est fixée sur un cryostat à flux fabriqué par la société Cryovac qui permet le refroidissement de l'échantillon. Le chauffage de ce dernier est réalisé à l'aide d'un filament fixé sur la pince.

Un nouveau STM, de géométrie compacte, a été développé et réalisé. Une solution originale, basée sur des actionneurs *stick & slip* permettant un mouvement macroscopique de la tête du STM parallèlement à la surface de l'échantillon, a été mise œuvre. Ce système permet l'observation de différentes régions de l'échantillon. Les mouvements macroscopiques du STM (mvt. z et xy) présentent d'excellentes caractéristiques de fonctionnement vis à vis de la température.

La caractérisation du STM a montré que sa plus faible fréquence propre est proche de 10 kHz. Le STM a été testé à l'air avec un système d'amortissement sommaire. Dans ces conditions, la stabilité du système est de l'ordre de 0.3 \AA pic à pic. Le microscope a permis l'observation de terrasse d'Au(111), séparées par des marches monoatomiques. L'installation sous vide du STM sera l'objet de prochaines expériences.

Parallèlement à la conception de ce nouveau système expérimental, on a étudié, à l'aide du dichroïsme magnétique circulaire de rayons X, les propriétés magnétiques des impuretés magnétiques sur des surfaces métalliques non-magnétiques. Cette technique permet, sous certaines conditions, de déterminer avec une sensibilité chimique la configuration électronique et magnétique du système étudié. Elle offre ainsi une caractérisation complémentaire à celle que l'on peut obtenir par la technique STM.

Afin de participer à la compréhension du magnétisme des atomes de métaux de transition dilués sur des surfaces de métaux non-magnétiques, des impuretés de type $3d$ (Fe et Ni) ont été déposées sur des métaux alcalins (K, Na et Li) et sur du Cu(100). Ces hôtes présentent une structure électronique de valence de type sp proche d'un gaz d'électrons libres. La densité électronique au niveau de Fermi de ces différents hôtes augmente graduellement avec leur poids atomique. Leur faible champ cristallin permet d'évaluer l'effet de la densité électronique de l'hôte sur les propriétés magnétiques de l'impureté.

A l'aide de la technique XMCD, on a déterminé un état de valence des impuretés de Fe/K proche d'un état atomique de type d^7 . Les impuretés de Ni/K présentent un état de valence proche d'un état atomique de type d^9 . Les impuretés de Fe et Ni sur le K présentent un moment magnétique élevé localisé sur l'impureté. Pour ces deux systèmes, le moment magnétique de l'impureté est largement supérieur à celui observé pour les mêmes éléments

sous forme massive. De surcroît, les mesures ont mis en évidence que le moment orbital contribue pour une part importante au moment magnétique total de l'impureté. Cette contribution est largement supérieure à celle observée dans le cas de matériaux massifs. De cette étude, il ressort que le moment magnétique total de l'impureté dépend de manière drastique de la densité électronique de l'hôte. Pour les impuretés de Fe, on observe une diminution de l'ordre de 70% du rapport entre le moment orbital et le moment de spin en passant du K au Cu(100) ($\sim 75\%$ du K au Na). Cependant, même sur le Cu(100) ce rapport est nettement supérieur à celui observé pour le Fe massif. Pour les impuretés de Ni, le moment magnétique de l'impureté disparaît en passant du K au Na. Cette disparition du moment magnétique des impuretés de Ni/Na s'accompagne d'une diminution d'intensité et d'un élargissement du pic d'absorption au seuil L_3 du spectre d'absorption de rayons X du Ni sur le Na, le Li et le Cu. Ceci traduit, comme l'indique le modèle d'Anderson, un transfert de charge plus important entre le substrat et l'impureté. La disparition du moment magnétique peut s'expliquer par un équilibre des populations de spin up et down des états $3d$ de l'impureté et par des processus de retournement de spin à basse énergie.

A l'aide de XMCD, on a aussi étudié les propriétés magnétiques d'impuretés du Co en fonction de l'orientation cristalline des surfaces de Pd(111), Pd(110) et Pd(100). On a mis en évidence l'effet de la symétrie de la surface sur l'anisotropie magnétocristalline de l'impureté.

On a déterminé que l'état de valence des impuretés de Co sur les surfaces de Pd est proche d'une configuration atomique de type d^8 . A l'aide de la technique XMCD, on a mesuré sous certaines restrictions, le moment magnétique des impuretés de Co. Ces mesures ont dévoilé que la valeur du moment magnétique des atomes de Co sur les surfaces de Pd dépend de l'orientation de la surface, et donc de la symétrie et du degré de coordination. Ainsi sur le Pd(110), le moment magnétique par atome de Co est le plus élevé et il diminue lorsque qu'on passe au Pd(111) et au Pd(100). Un autre effet remarquable est le retournement de l'axe d'aimantation facile des atomes de Co, qui passe de hors du plan sur le Pd(111) et Pd(100) à dans le plan sur le Pd(110). La mesure de courbes d'aimantation a permis d'estimer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (MAE) du Co/Pd. Cette énergie suit la même tendance que la valeur du moment magnétique : elle diminue du Pd(110) au Pd(111), puis du Pd(111) au Pd(100). Cette étude met en évidence que les effets d'interface, indépendamment des effets de magnétostriktion, sont déterminant pour la valeur et le signe de MAE.

Une étude de nucléation du Pd/Pt(111), à l'aide d'un STM à température variable, a été menée dans un environnement UHV. On a étudié, en fonction de la température de dépôt, la densité d'îlots stables de 0.1 MC de Pd déposé par epitaxie de jet moléculaire (MBE) sur une surface de Pt(111). Cette étude, en complément avec une théorie de champ moyen, a permis de mettre en évidence différents mécanismes participant à la formation d'îlots

de Pd sur une surface de Pt(111).

Un système d'équations de taux décrivant la diffusion des monomères, des dimères, des trimères et la dissociation des dimères a été proposé. Les résultats expérimentaux ont été analysés par le biais d'une résolution numérique de ces équations de taux. Les barrières de migration des différentes espèces considérées ont été calculées au moyen d'une méthode *ab initio* par A. Eichler (université de Vienne). L'approximation de champ moyen, avec ces paramètres, coïncide avec les valeurs mesurées pour une fréquence d'essai du processus de diffusion du monomère relativement faible. En fixant les fréquences d'essai des différents processus à une valeur typique, on obtient des énergies de migration et de diffusion légèrement plus élevées que celles déterminées par la méthode *ab initio*.

Les mesures à basse température indiquent que la densité d'îlots stables est faible. La comparaison avec le modèle de champ moyen montre que ni les phénomènes de diffusion post-dépôt, ni la croissance statistique, ne permettent d'appréhender la densité d'îlots stables observée. Ceci peut s'expliquer par le biais d'un processus d'*easy attachment*. Dans le cadre des équations de taux présentées, l'*easy attachment* peut se traduire par des coefficients de capture directe très élevés. Dans ce cas, on obtient un bon accord entre les valeurs mesurées et celles déterminées par la théorie de champ moyen. La faible densité d'îlots stables observée à basse température peut également se comprendre par une forte interaction entre la pointe du STM et les îlots observés, les plus petits éléments étant déplacés par le balayage de la pointe du STM et agréger sur des éléments stables.

A plus haute température, lorsque les processus atomiques de surfaces sont actifs relativement à la durée du dépôt, la comparaison des valeurs mesurées avec les valeurs de champ moyen révèle que l'évolution de la densité d'îlots stables en fonction de la température dépend principalement de la diffusion des monomères. A plus haute température, on observe un changement de régime de la densité d'îlots par rapport à la température. Le modèle de champ moyen indique que cet effet peut être dû à l'activation du processus de dissociation du dimère.

Perspectives

L'installation sous vide du microscope va permettre d'obtenir une meilleure stabilité du système de mesure et les basses températures offriront la possibilité de réaliser des mesures de spectroscopie. La préparation de la pointe du STM avec des couches magnétiques ouvrira la voie aux mesures polarisées en spin.

La sensibilité magnétique du STM polarisé en spin permettrait de caractériser avec une grande résolution spatiale les propriétés magnétiques des systèmes précédemment étudiés à l'aide de la techniques XMCD. Elle of-

frirait la possibilité de corréler les propriétés magnétiques à leur propriétés spatiales, et de déterminer leur influence locale sur le substrat. Ce nouvel instrument devrait permettre l'observation des oscillations, due à une impureté magnétique sur un métal non-magnétique, de la densité locale de spin telle que les oscillations RKKY.

Les connaissances, acquises sur le système Pd/Pt(111), offriront la possibilité d'élaborer de nouvelles nanostructures composées d'un alliage de Pd et d'un métal magnétique. Le Pd, dont la susceptibilité magnétique est élevée, devrait renforcer les propriétés magnétiques de ces nanostructures.

Il serait aussi possible d'assembler à l'aide de la pointe du STM de nouvelles nanostructures et de contrôler, à travers leur forme et leur composition, leurs propriétés magnétiques et de permettre, à terme le développement de nouveaux dispositifs.

ANNEXES

A. Résolution numérique des équations de taux

Le code suivant permet la résolution numérique des équations de taux présentées à la section 4.4.1 à l'aide du logiciel Mathematica 5.0. Il utilise le solveur numérique , NDSolve, de Mathematica.

```

1  (* L O A D I N G   S O M E   U T I L I E S *)
2
3  <<Graphics`Graphics`;
4  <<Graphics`MultipleListPlot`;
5
6  {$\rightarrow$}
7
8  ClearAll["Global`*"];
9  Remove["Global`*"];
10
11  Verbose = True; (* Show some more plots for debugging ... *)
12  FileOutput = True; (* Print results in files ... *)
13
14  MainDirectory = "D:\People\lclauder\RateEquations";
15
16
17  (* P A R A M E T E R S *)
18
19  Tmin = 60; (* 1st diffusion/nucleation temperature *)
20
21  Tmax = 300; (* last diffusion/nucleation temperature *)
22
23  OutputDataPoints=25 ;
24
25  cmin = 0; (* min. coverage*)
26
27  cdepos = 0.10; (* when this coverage is reached, deposition stop *)
28
29  cmax = 0.100072; (* coverage up to which rate equations are integrated *)
30
31  Flux[cov_]:= 10^-3 /; cov <= cdepos
32  Flux[cov_]:= 10^-8;/;cov > cdepos
33
34  IntAfterDeposTime = ((cmax - cdepos)/Flux[cmax])/3600
35
36
37  (* SigmaK Venables Phil.Mag.17,697 (1973)*)
38
39  sigK[cov_,nK_,nX_,aK_,LK_]:=
40  (4 nX Pi^2 (1-(aK nK)) LK^2)/(Log[1/cov]-((3-cov)(1-cov)/2)) ;
41

```

```

42 LLK[nX_, cov_, aK_] := \
43   FindRoot[nX Pi LK^2 (Log[LK^2 Pi/aK] - (1 - (aK/(Pi LK^2)))) \
44     == Log[1/cov] - (1 - cov), {LK, 1}, MaxIterations -> 1000]
45
46 SigmaK[cov_, nK_, nX_, aK_] := 0.; Or[cov <= 0, nX <= 0]
47 SigmaK[cov_, nK_, nX_, aK_] := sigK[cov, nK, nX, aK, LK/.LLK[nX, cov, aK]] /; And[cov > 0, nX > 0];
48 (* catch some singularities when nX -> 0 or cov -> 0 *)
49
50 SigmaX[cov_] := 0 /; cov <= 0
51 SigmaX[cov_] := 4 Pi (1 - cov) / (Log[1/cov] - (3 - cov)(1 - cov)/2) /; cov > 0
52 (* cov is coverage contained in stable islands, i.e., \
53   y = c - n1, here we catch the limit when cov -> 0 *)
54
55 Sigma1[cov_, n1_, nX_] := SigmaK[cov, n1, nX, 1];
56 Sigma2[cov_, n2_, nX_] := SigmaK[cov, n2, nX, 2];
57 Sigma3[cov_, n3_, nX_] := SigmaK[cov, n3, nX, 3];
58
59 k1 = 8; (* direct capture by deposition on-top or adjacent to a monomer *)
60
61 k2 = 8; (* direct capture by deposition on-top or adjacent to a dimer *)
62
63 k3 = 8; (* direct capture by deposition on-top or adjacent to a trimer *)
64
65 kX = 8; (* direct capture by deposition on-top or adjacent to a X-mer *)
66
67 k = 11604^-1; (* 1 eV = 11604 K *)
68
69 Ediss2 = 0.373; (* dimer dissociation enregy in eV *)
70
71 nudiss2 = 10^12; (* dissociation attempt freq *)
72
73 gamma2[T_] = nudiss2 Exp[-Ediss2/(k T)];
74
75 Em1 = 0.220; (* monomer migration barrier in eV *)
76
77 nu01 = 3 10^9; (* monomer attempt frequency in 1/s *)
78
79 Dif1[T_] := (1/3) nu01 Exp[-Em1/(k T)];
80 (* 1/3 for a hexagonal lattice with jumps from fcc to fcc *)
81
82 Em2 = 0.323; (* dimer migration barrier in eV *)
83
84 nu02 = 0; (* dimer attempt frequency in 1/s *)
85
86 Dif2[T_] := (1/3) nu02 Exp[-Em2/(k T)];
87 (* 1/3 for a hexagonal lattice with jumps from fcc to fcc *)
88
89 Em3 = 0.426 (* trimer migration barrier in eV *)
90
91 nu03 = 0; (* trimer attempt frequency in 1/s *)
92
93 Dif3[T_] := (1/3) nu03 Exp[-Em3/(k T)];
94 (* 1/3 for a hexagonal lattice with jumps from fcc to fcc *)
95
96 Z[c_] := c - n1[c]; (* coverage in stables islands *)
97
98
99 (* R A T E S   E Q U A T I O N *)
100
101 Monomer[c_] :=
102   1 - 2 Sigma1[Z[c], n1[c], nX[c]] Dif1[T]/Flux[c] n1[c]^2
103   - Sigma2[Z[c], n2[c], nX[c]]

```

```

104 ( Dif1 [T]/Flux [c]+ Dif2 [T]/Flux [c]) n1 [c] n2 [c]
105 - Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]]
106 ( Dif3 [T]/Flux [c]+ Dif1 [T]/Flux [c]) n1 [c] n3 [c]
107 - SigmaX [Z [c]] Dif1 [T]/Flux [c] n1 [c] nX [c]-2 k1 n1 [c]
108 - k2 2 n2 [c]- k3 3 n3 [c] - kX (c-n1 [c]-2 n2 [c]- 3 n3 [c])
109 + 2 gamma2 [T] n2 [c];
110
111
112 Dimer [c_]:= \
113   Sigma1 [Z [c], n1 [c], nX [c]] Dif1 [T]/Flux [c] n1 [c]^2 \
114   - Sigma2 [Z [c], n2 [c], nX [c]] \
115   ( Dif1 [T]/Flux [c]+ Dif2 [T]/Flux [c]) n1 [c] n2 [c] \
116   - Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] \
117   ( Dif3 [T]/Flux [c]+ Dif2 [T]/Flux [c]) n2 [c] n3 [c] \
118   - 2 Sigma2 [Z [c], n2 [c], nX [c]] Dif2 [T]/Flux [c] n2 [c]^2 \
119   - SigmaX [Z [c]] Dif2 [T]/Flux [c] n2 [c] nX [c] + k1 n1 [c] -k2 2 n2 [c] \
120   - gamma2 [T] n2 [c] ;
121
122
123
124
125
126
127 Trimer [c_]:= \
128   Sigma2 [Z [c], n2 [c], nX [c]] (Dif1 [T]/Flux [c]+ Dif2 [T]/Flux [c]) n1 [c] n2 [c] \
129   - Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] (Dif3 [T]/Flux [c]+ Dif1 [T]/Flux [c]) n1 [c] n3 [c] \
130   - Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] (Dif3 [T]/Flux [c]+ Dif2 [T]/Flux [c]) n2 [c] n3 [c] \
131   - 2 Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] Dif3 [T]/Flux [c] n3 [c]^2 \
132   - SigmaX [Z [c]] Dif3 [T]/Flux [c] n3 [c] nX [c] + k2 2 n2 [c] - k3 3 n3 [c];
133
134 StableIsland [c_]:= \
135   Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] (Dif3 [T]/Flux [c]+ Dif1 [T]/Flux [c]) n1 [c] n3 [c] \
136   + Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] (Dif3 [T]/Flux [c] \
137   + Dif2 [T]/Flux [c]) n2 [c] n3 [c] \
138   + Sigma2 [Z [c], n2 [c], nX [c]] Dif2 [T]/Flux [c] n2 [c]^2 \
139   + Sigma3 [Z [c], n3 [c], nX [c]] Dif3 [T]/Flux [c] n3 [c]^2 + k3 3 n3 [c];
140
141
142 (* S O L V I N G *)
143
144 TempStep = (1/Tmin - 1/Tmax)/OutputDataPoints;
145
146 NxVsInvTempN3 = {}; (* nX + n3 *)
147 NxVsInvTempN2 = {}; (* nX + n3 + n2 *)
148 NxVsInvTempAll = {}; (* nX + n3 + n2 + n1 *)
149
150 NxVsInvTempN3Continued = {}; (* nX + n3, continued after deposition *)
151 NxVsInvTempN2Continued = {}; (* nX + n3 + n2, continued after deposition *)
152 NxVsInvTempAllContinued = {}; (* nX + n3 + n2 + n1, continued after deposition *)
153
154 NxVsDF = {};
155 NxVsDFall = {};
156 NxVsDFallContinued = {};
157
158 For [DataP=0,DataP<=OutputDataPoints,DataP++,
159   {T = Tmin /(1 - DataP * TempStep Tmin);
160
161   Solution=
162     NDSolve[{n1'[c]==Monomer[c],n2'[c]== Dimer[c],
163       n3'[c]== Trimer[c],nX'[c]==StableIsland[c],
164       n1[cmin]== 0,n2[cmin]==0,n3[cmin]==0,
165       nX[cmin]==0},{n1,n2,n3,nX},{c,cmin,cmax}, MaxSteps -> 200000];

```

```

166
167 FinalnXN3 = Part[nX[cdepos] /. Solution, 1] + Part[n3[cdepos] /. Solution, 1];
168
169 FinalnXN2 = Part[nX[cdepos] /. Solution, 1] + Part[n3[cdepos] /. Solution, 1] \
170 + Part[n2[cdepos] /. Solution, 1];
171
172 FinalnXAll = Part[nX[cdepos] /. Solution, 1] + Part[n3[cdepos] /. Solution, 1] \
173 + Part[n2[cdepos] /. Solution, 1] + Part[n1[cdepos] /. Solution, 1];
174
175 FinalnXN3Continued = Part[nX[cmax] /. Solution, 1] + Part[n3[cmax] /. Solution, 1];
176
177 FinalnXN2Continued = Part[nX[cmax] /. Solution, 1] + Part[n3[cmax] /. Solution, 1] \
178 + Part[n2[cmax] /. Solution, 1];
179
180 FinalnXAllContinued = Part[nX[cmax] /. Solution, 1] + Part[n3[cmax] /. Solution, 1] \ +
181 Part[n2[cmax] /. Solution, 1] + Part[n1[cmax] /. Solution, 1];
182
183 NxVsInvTempN3 = Append[NxVsInvTempN3, {N[1/T], Log[10, FinalnXN3]}];
184 NxVsInvTempN2 = Append[NxVsInvTempN2, {N[1/T], Log[10, FinalnXN2]}];
185 NxVsInvTempAll = Append[NxVsInvTempAll, {N[1/T], Log[10, FinalnXAll]}];
186
187 NxVsInvTempN3Continued = Append[NxVsInvTempN3Continued, \
188 {N[1/T], Log[10, FinalnXN3Continued]}];
189 NxVsInvTempN2Continued = Append[NxVsInvTempN2Continued, \
190 {N[1/T], Log[10, FinalnXN2Continued]}];
191 NxVsInvTempAllContinued = Append[NxVsInvTempAllContinued, \
192 {N[1/T], Log[10, FinalnXAllContinued]}];
193
194 NxVsDF = Append[NxVsDF, {Log[10, Dif1[T]/Flux[cdepos]], Log[10, FinalnXN2]}];
195 NxVsDFAll = Append[NxVsDFAll, {Log[10, Dif1[T]/Flux[cdepos]], Log[10, FinalnXAll]}];
196 NxVsDFAllContinued = Append[NxVsDFAllContinued, {Log[10, Dif1[T]/Flux[cdepos]], \
197 Log[10, FinalnXAllContinued]}];
198
199 Print["Equations solved at", Round[T], "Kelvin"];
200
201 (* —Some more plots for debugging purpose— *)
202
203 If[Verbose == True,
204
205   SetOptions[Plot, DisplayFunction -> Identity];
206
207   PlotVsCov = Plot[{n1[c] /. Solution, n2[c] /. Solution, n3[c] /. Solution, \
208     nX[c] /. Solution}, {c, cmin, cmax}, PlotLabel -> \
209     {"n1 (green), n2 (blue), n3 (pink), \n nX (red) VS coverage at T=", Round[T]}, \
210     PlotStyle -> {RGBColor[0, 1, 0], RGBColor[0, 0, 1], \
211     RGBColor[1, 0, 0], RGBColor[1, 0, 0]};
212
213   PlotSigma = Plot[{Sigma1[Z[c], n1[c], nX[c]] /. Solution, \
214     Sigma2[Z[c], n2[c], nX[c]] /. Solution, Sigma3[Z[c], n3[c], nX[c]] /. Solution}, \
215     {c, cmin, cmax}, PlotLabel -> \
216     {"Sig1 (green), Sig2 (blue), Sig3 (pink), \n \SigX (red) VS coverage at T=", \
217     Round[T]}, PlotStyle -> \
218     {RGBColor[0, 1, 0], RGBColor[0, 0, 1], RGBColor[1, 0, 1], RGBColor[1, 0, 0]};
219
220   Show[GraphicsArray[{PlotVsCov, PlotSigma}], ImageSize -> 600];
221
222 ]
223 }
224
225 (* INPUT DATA *)
226 DirName = MainDirectory <> "InputData";
227 SetDirectory[DirName];

```

```

228 STMDData1 = Import["STMDData.txt","table"]; (*new count*)
229
230 DirName = MainDirectory<>"\InputData";
231 SetDirectory[DirName];
232 STMDData2 = Import["02_STMDData.txt","table"]; (*diploma*)
233
234
235 (* G R A P H S   O U T P U T *)
236
237 SetOptions[MultipleListPlot, PlotJoined → {True,True,True,True,True,True,False},\
238   ImageSize → 750, PlotStyle → {RGBColor[0,1,0],RGBColor[1,0,0],\
239   RGBColor[0,0,1],RGBColor[1,1,1], RGBColor[1,1,0],RGBColor[1,0,1],RGBColor[0,1,1]},\
240   AxesOrigin → Automatic];
241
242 MultipleListPlot[NxVsInvTempN3,NxVsInvTempN2,NxVsInvTempAll,NxVsInvTempN3Continued,\
243   NxVsInvTempN2Continued,NxVsInvTempAllContinued,STMDData2];
244
245 SetOptions[MultipleListPlot,PlotJoined → {True,True,True,True},ImageSize → 750,\
246   PlotStyle → {RGBColor[0,1,0],RGBColor[1,0,0],RGBColor[0,0,1],RGBColor[1,1,1]},\
247   AxesOrigin → Automatic,PlotLabel → StringForm["log[10,nx] vs log[10,D/F]"]];
248
249 MultipleListPlot[NxVsDF, NxVsDFAll,NxVsDFAllContinued];
250
251
252 (* F I L E S   O U T P U T *)
253
254 If[FileOutput == True,
255   FileList = {"NxVsDF","NxVsDFAll","NxVsDFAllContinued","NxVsInvTempN3",\
256   "NxVsInvTempN2","NxVsInvTempAll","NxVsInvTempN3Continued",\
257   "NxVsInvTempN2Continued","NxVsInvTempAllContinued"};
258
259   TypeName="_monomer-dimer-diff-trimer_dimer-dissoc_latt_approx_cont_after_depos";
260
261   Suffix = ".result";
262
263   DirName = MainDirectory<>"\3";
264
265   SetDirectory[DirName];
266   Directory[]
267   For[i = 1, i ≤ Length[FileList], i++,\
268     FileName = FileList[[i]]<>TypeName<>Suffix;
269
270     OutputFile = OpenWrite[FileName,PageWidth → Infinity,\
271       FormatType → OutputForm];
272     Write[OutputFile,"_"];
273     Write[OutputFile, "Em1","_",FortranForm[Em1]];
274     Write[OutputFile, "Em2","_",FortranForm[Em2]];
275     Write[OutputFile, "Em3","_",FortranForm[Em3]];
276     Write[OutputFile, "Ediss2","_",FortranForm[Ediss2]];
277     Write[OutputFile,"_"];
278     Write[OutputFile, "nu01","_",FortranForm[nu01]];
279     Write[OutputFile, "nu02","_",FortranForm[nu02]];
280     Write[OutputFile, "nu03","_",FortranForm[nu03]];
281     Write[OutputFile, "nudiss2","_",FortranForm[nudiss2]];
282     Write[OutputFile,"_"];
283     Write[OutputFile, "k1","_",FortranForm[k1]];
284     Write[OutputFile, "k2","_",FortranForm[k2]];
285     Write[OutputFile, "k3","_",FortranForm[k3]];
286     Write[OutputFile, "kX","_",FortranForm[kX]];
287     Write[OutputFile,"_"];
288     Write[OutputFile, "cmin","_",FortranForm[cmin]];
289     Write[OutputFile, "cdepos","_",FortranForm[cdepos]];

```

```

290     Write[OutputFile, "cmax", " ", FortranForm[cmax]];
291
292     Write[OutputFile, "Cont._time_[h]", " ", FortranForm[IntAfterDeposTime]];
293     Write[OutputFile, " "];
294     Write[OutputFile, " "];
295
296     For[j=1, j≤OutputDataPoints+1, j++,
297       Write[OutputFile, \
298         FortranForm[ToExpression[FileList[[i]][[j]][[1]]], " ", \
299         FortranForm[ToExpression[FileList[[i]][[j]][[2]]]];
300     ];
301
302     Close[FileName];
303 ];
304
305 Directory[]
306 ];

```


B. Galerie photos

Dans cette annexe, des photographies présentant le STM sont illustrées. Les figures (B.1) et (B.2) illustrent la partie supérieur du support de la tête du STM (c.f. fig.(1.15) au chapitre 1). Ce support assure la connexion thermique de la tête du STM et du porte-échantillon avec le cryostat à ^3He .

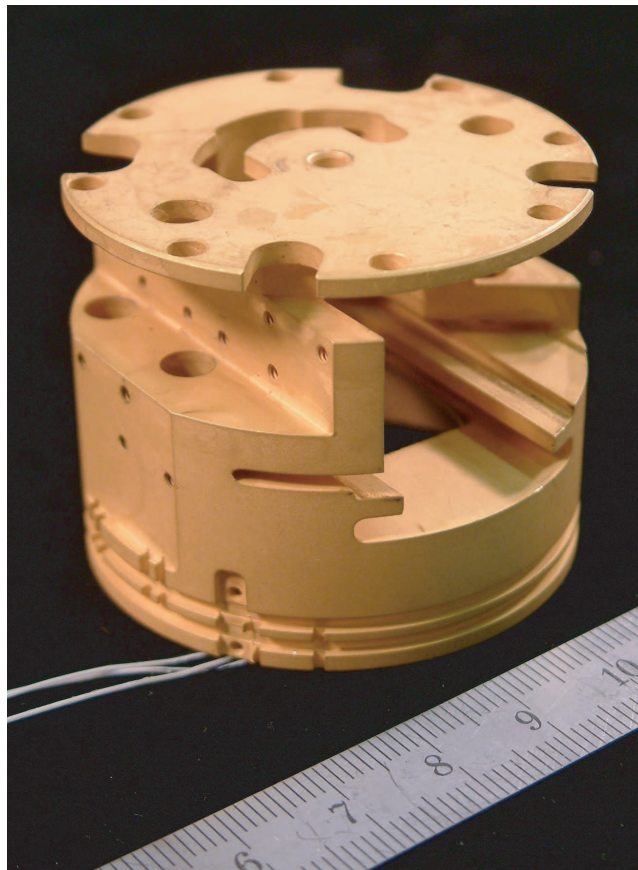


Fig. B.1: Partie supérieure du support de la tête du STM.

La figure (B.2) présente une vue de dessous de ce support mettant en évidence les empilements de piézo-céramiques qui assurent le mouvement xy de la tête du STM. La figure (B.3) illustre la tête du STM. On aperçoit le

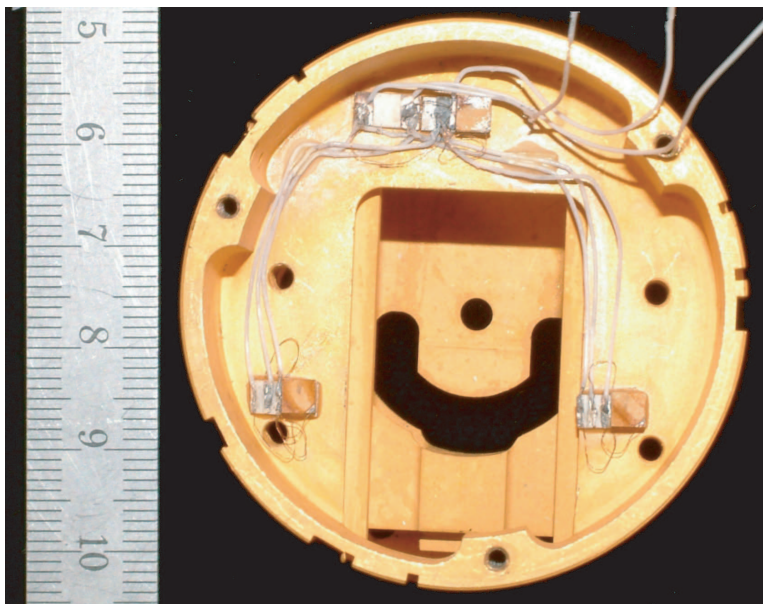


Fig. B.2: Vue depuis dessous de la partie supérieure du support de la tête du STM.

prisme sur lequel est fixé le piézo de balayage du STM. Sur le côté, le ressort en CuBe assure la cohésion du mouvement d'approche.

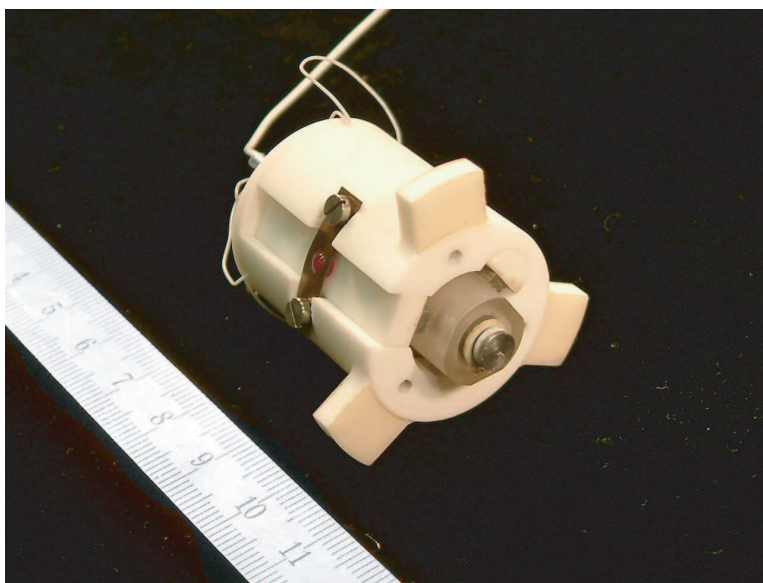


Fig. B.3: Tête du STM.

La figure (B.4) présente la partie inférieure de la fixation du STM. Au sommet de cette pièce, on voit l'anneau en macor (en blanc) sur lequel sont collés la deuxième série d'empilement de piézo-céramiques assurant le mouvement latéral de la tête du STM.

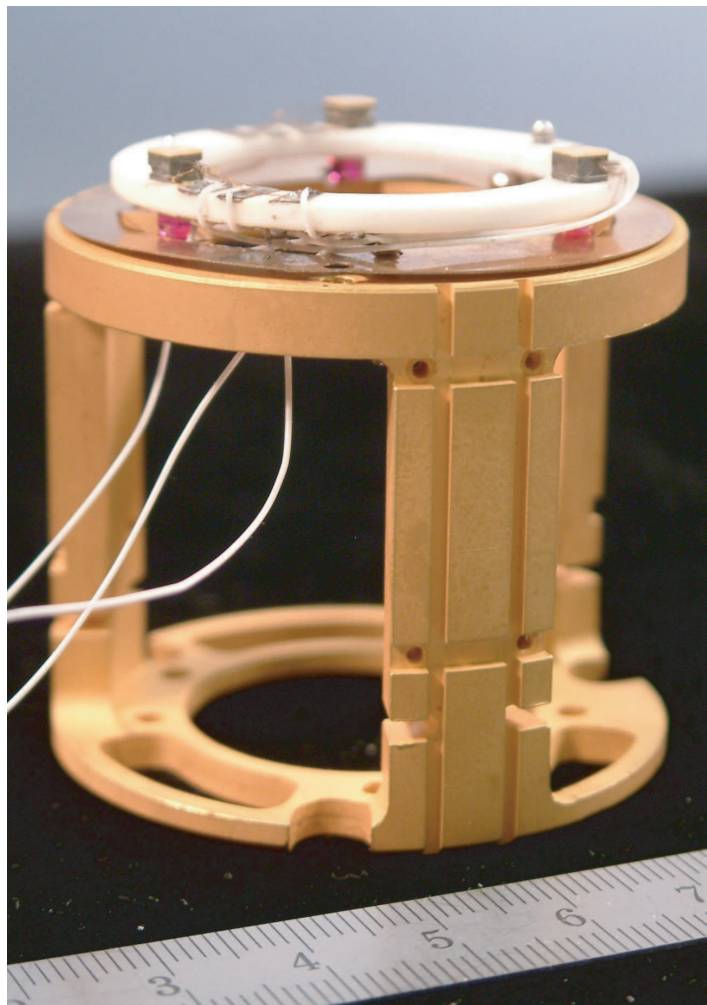


Fig. B.4: Partie inférieure du support de la tête du STM.

La figure (B.5) illustre la tête du STM montée sur la partie inférieure de son support. Les ailettes du STM sont placées sur les empilements de piézo-céramiques.

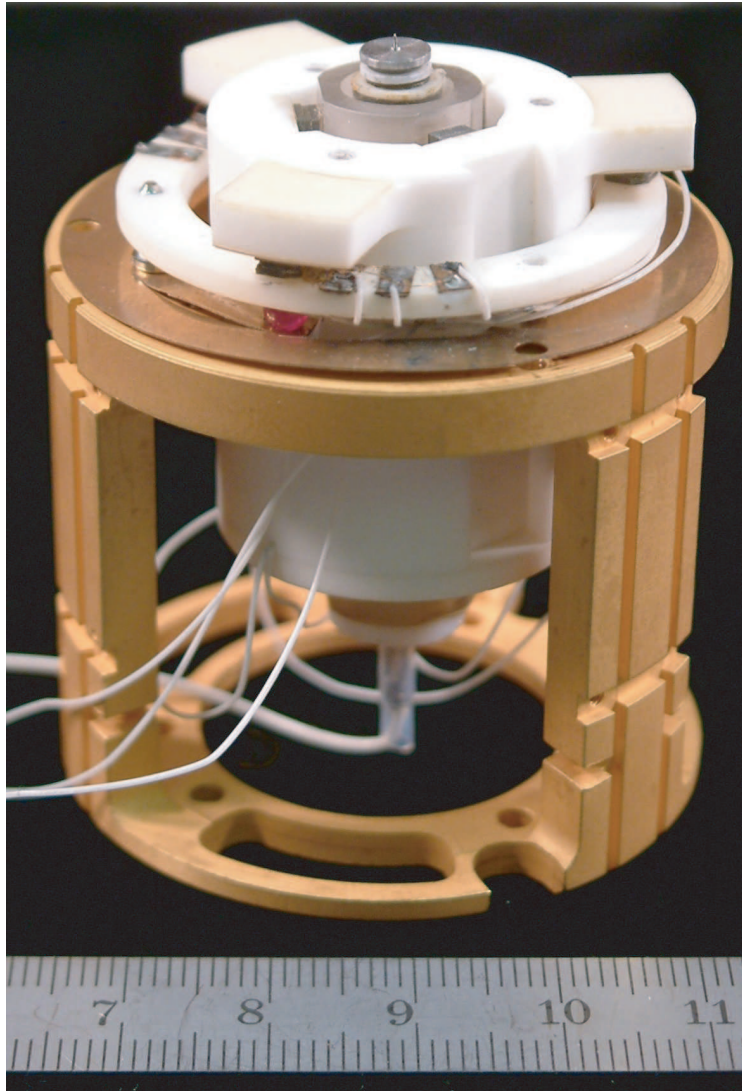


Fig. B.5: Tête du STM montée sur la partie inférieure de son support

La figure (B.6) présente le STM complètement monté du côté où le porte-échantillon est introduit.

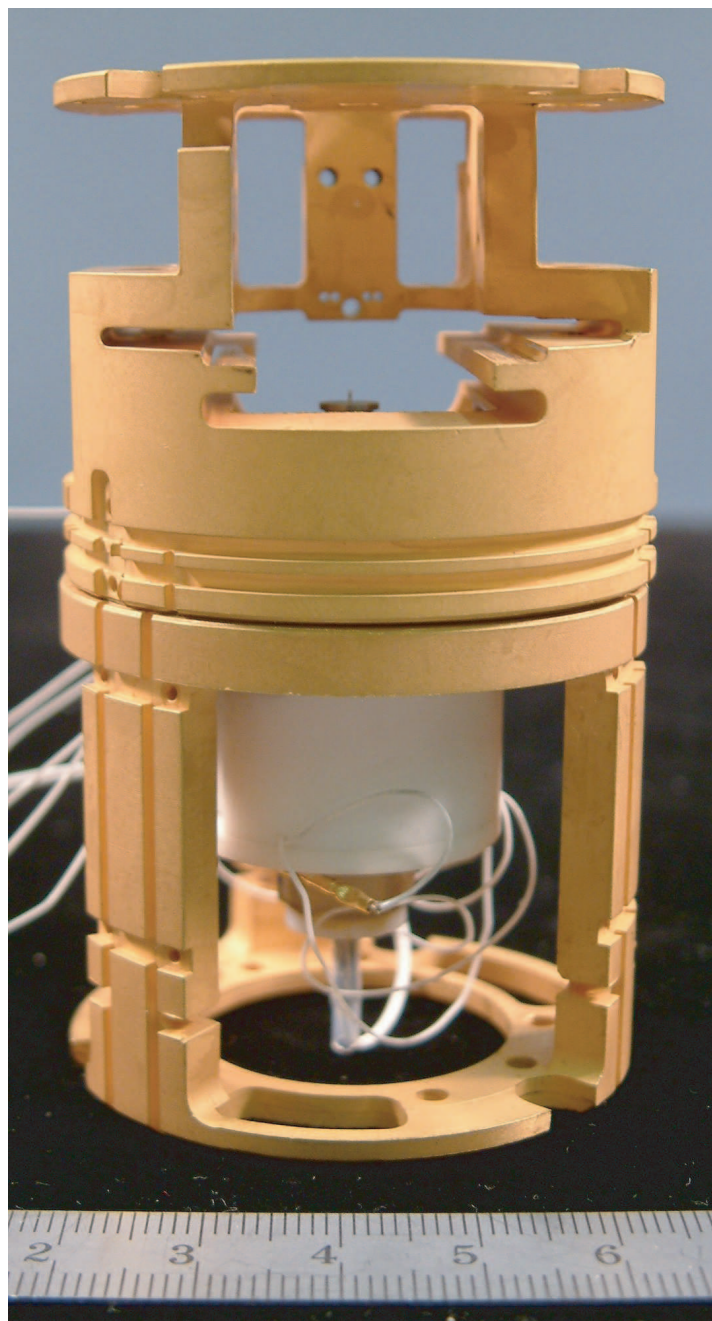


Fig. B.6: STM complètement monté, prêt à être fixé sur le cryostat.

Bibliographie

- [1] J. Friedel, Adv. in Phys. **3**, 446 (1954).
- [2] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [3] H. Manoharan, C. Lutz, et D. Eigler, Nature **403**, 512 (2000).
- [4] R. Cowburn, D. K. Koltsov, A. O. Adeyeye, et M. E. Welland, Phys. Rev. Lett. **83**, 1042 (1999).
- [5] S. A. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. von Molnàr, M. Roukes, A. Chtchelkanova, et D. Treger, Science **294**, 1488 (2001).
- [6] J. Stohr, H. Padmore, S. Anders, T. Stammli, et M. Scheinfein, Surf. Rev. and Lett. **5**, 1297 (1998).
- [7] R. Wiesendanger, H. Güntherodt, G. Güntherodt, R. Gambino, et R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [8] M. Bode, M. Getzaff, et R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **81**, 4256 (1998).
- [9] A. Kubetzka, M. Bode, O. Pietzsch, et R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. **88**, 057201 (2002).
- [10] R. S. Jr, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, A. Barry, et J. Coey, Science **85**, 282 (1998).
- [11] S. Upadhyay, A. Palanisami, R. Louie, et R. Buhrman, Phys. Rev. Lett. **81**, 3247 (1998).
- [12] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**(147) (1960).
- [13] G. Binnig et H. Rohrer, Helvetica Physica Acta **55**, 726 (1982).
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [16] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [17] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1985.
- [18] G. Hormandinger, Phys. Rev. B **49**, 13897 (1994).

- [19] J. Tersoff et D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [20] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, et C. D. Chen, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).
- [21] N. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [22] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [23] S. Park et R. C. Barrett, *Scanning Tunneling Microscopy*, chapter Design Consideration for an STM System, Academic Press and San Diego, 1993.
- [24] J. Buisset, *Tieftemperatur Rastertunnelmikroskopie*, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996.
- [25] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, et B. S. Swartzentruber, Nature **325**, 419 (1987).
- [26] I.-W. Lyo et P. Avouris, Science **173**, 253 (1991).
- [27] D. M. Eigler, C. P. Lutz, et W. E. Rudge, Nature **352**, 600 (1991).
- [28] M. Julliere, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- [29] D. Wortmann, S. Heinze, P. Kurz, G. Bihlmayer, et S. Blügel, Phys. Rev. Lett. **86**, 4132 (2001).
- [30] R. Wiesendanger, I. V. Shvets, D. Burgler, G. Tarrach, H. J. Güntherodt, J. M. D. Coey, et S. Graser, Science **255**, 583 (1992).
- [31] J. M. D. Coey, I. V. Shvets, R. Wiesendanger, et H.-J. Güntherodt, J. Appl. Phys. **73**, 6742 (1993).
- [32] R. Koltun, M. Herrmann, G. Güntherodt, et V. A. M. Brabers, Appl. Phys. A. **73**, 49 (2001).
- [33] W. Wulfschkel et J. Kirschner, Appl. Phys. Lett. **75**, 1944 (1999).
- [34] M. Bode, Rep. Prog. Phys. **66**, 523 (2003).
- [35] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune, et K. Kern, Phys. Rev. B **59**, 15926 (1999).
- [36] C. Wittneven, R. Dombrowski, S. H. Pan, et R. Wiesendanger, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3806 (1997).
- [37] S. R. Singiresu, *Mechanical Vibrations*, Addison-Wesley, 1995.
- [38] J.-M. Breguet, *Actionneurs "stick and slip" pour micro-manipulateurs*, PhD thesis, EPFL, 1998.
- [39] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press and Cambridge, 1993.
- [40] R. Tournier et A. Blandin, Phys. Rev. Lett. **8**, 397 (1970).
- [41] M. D. Daybell et W. A. Steyert, Phys. Rev. **167**, 536 (1968).
- [42] J. S. Griffith, *The theory of transition-metal ions*, 1971.

- [43] P. Wahl, L. Diekhöner, M. A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, , et K. Kern, Phys. Rev. Lett. **93**(176603) (2004).
- [44] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, et B. Delley, Phys. Rev. Lett. **80**, 2893 (1998).
- [45] T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen, , et M. F. Crommie, Phys. Rev. B **61**, 9990 (2000).
- [46] T. Jamneala, V. Madhavan, et M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. **87**, 256804 (2001).
- [47] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, et M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. **88**, 077205 (2002).
- [48] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, et D. M. Eigler, Science **306**, 466 (2004).
- [49] G. van der Laan et B. T. Thole, Phys. Rev. B **43**, 13401 (1991).
- [50] P. Gambardella, S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohresser, et C. Carbone, Phys. Rev. Lett. **88**, 047202 (2002).
- [51] D. Riegel, H. J. Barth, L. Büermann, H. Haas, et C. Stenzel, Phys. Rev. Lett. **57**, 388 (1986).
- [52] M. Gruyters et D. Riegel, Phys. Rev. Lett. **85**, 1582 (2000).
- [53] P. Mohn, P. Weinberger, B. Ujfalussy, O. E. G. R. Ahuja, , et B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **85**, 1583 (2000).
- [54] S. K. Kwon et B. I. Min, Phys. Rev. Lett. **84**, 3970 (2000).
- [55] G. Y. Guo, Phys. Rev. B **62**, R14609 (2000).
- [56] H. Beckmann et G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **83**, 2417 (1999).
- [57] G. Bergmann et M. Hossain, Phys. Rev. Lett. **86**, 2138 (2000).
- [58] H. Beckmann et G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **85**, 1584 (2000).
- [59] F. Song et G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **88**, 167202 (2002).
- [60] B. Coqblin et A. Blandin, Adv. Phys. **17**, 282 (1968).
- [61] N. Papanikolaou, N. Stefanou, R. Zeller, et P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **71**, 629 (1993).
- [62] N. Stefanou et N. Papanikolaou, J. Phys. **3**, 3777 (1991).
- [63] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Spectra*, 1981.
- [64] F. de Groot, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 529 (1994).
- [65] S. Stohr, *NEXAFS spectroscopy*, Springer, Berlin, 1992.
- [66] W. Gudat et C. Kunz, Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [67] D. Alders, T. Hibma, G. A. Sawatzky, K. C. Cheung, G. van Dorsen, M. Roper, H. Padmore, G. van der Laan, J. Vogel, et M. Sacchi, J. Appl. Phys. **82**, 3120 (1997).

- [68] C. Brouder et J.-P. Kappler, *Magnetism and Synchrotron Radiation : Prelegomena to Magnetic Circular Dichroism*, 1996.
- [69] B. Thole, P. Carra, F. Sette, et G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [70] M. Altarelli, Phys. Rev. B **47**, 597 (1993).
- [71] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, et X. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [72] J. Stöhr et H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [73] A. F. Starace, Phys. Rev. B **5**, 1773 (1972).
- [74] R. Wu et A. Freeman, Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994).
- [75] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, et F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [76] C. T. Chen et F. Sette, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1616 (1989).
- [77] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, et K. Kern, Phys. Rev. B **60**, 5991 (1999).
- [78] H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31**, 121 (1998), and references therein.
- [79] R. Vollmer, S. van Dijken, M. Schleberger, et J. Kirschner, Phys. Rev. B **61**, 1303 (2000).
- [80] O'Brian et B. P. Tonner, Phys. Rev. B. **49**, 15370 (1994).
- [81] J. C. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolnierrek, R. Lässer, et A. Platau, Phys. Rev. Lett. **45**, 1597 (1980).
- [82] M. O. Krause et J. H. Olivier, J. Phys. Chem Ref. Data **8**, 329 (1979).
- [83] G. Y. Guo, J. Magn. Magn. Mater. **240**, 334 (2002).
- [84] S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **69**, 104401 (2004).
- [85] B. Keck, R. Sielemann, et Y. Yoshida, Phys. Rev. Lett. **71**, 4178 (1993).
- [86] J. Kapoor, D. Riegel, Y. Li, C. Polaczyk, J. Anders, F. Mezei, R. Sielemann, Y. Yoshida, W. D. Brewer, L. A. de Mello, et S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. Lett. **78**, 1279 (1997).
- [87] M. S. S. Brooks, Physica B **130**, 6 (1985).
- [88] O. Eriksson, M. S. S. Brooks, et B. Johanson, Phys. Rev. B **41**, 7311 (1990).
- [89] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, et M. S. S. Brooks, Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990).
- [90] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1999.

- [91] Z. Q. Qui, J. Pearson, et S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. **67**, 1664 (1991).
- [92] Z. Q. Qui, J. Pearson, et S. D. Bader, Phys. Rev. B **49**, 9797 (1994).
- [93] C. Lee, R. Farrow, C. Lin, E. Marinero, et C. Chien, Phys. Rev. B. **42**, 11384 (1990).
- [94] B. N. Engel, C. D. England, R. A. V. Leeuwen, M. H. Wiedmann, et C. M. Falco, Phys. Rev. Lett. **67**, 1910 (1991).
- [95] R. H. Victora et J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **47**, 11583 (1993).
- [96] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, et H. Brune, Science **300**, 1130 (2003).
- [97] B. Nonas, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, T. Huhne, et H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **86**, 2146 (2001).
- [98] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, et P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **65**, 4414 (2002).
- [99] B. Lazarovits, L. Szunyogh, et P. Weinberger, Phys. Rev. B **65**, 104441 (2002).
- [100] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [101] C. Baboonian, P. Venables, D. Williams, R. Williams, et R. Maini, Cross reaction of antibodies to a glycine/alanine repeat sequence of Epstein-Barr virus nuclear antigen-1 with collagen and cytokeratin and and actin., Ann Rheum Dis **50**(11), 772–5 (Nov 1991).
- [102] W. Xu, J. Wong, C. C. Cheng, R. Johnson, et A. Scherer, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 2372 (1995).
- [103] B. Khamsehpour, B. K. C. D. W. Wilkinson, J. N. Chapman, et A. B. Johnston, J. Vac. sci. Technol. B **14**, 3361 (1996).
- [104] J. Fujita, H. Watanabe, Y. Ochiai, S. Manako, J. S. Tsai, et S. Matsui, J. Appl. Phys. **66**, 3064 (1995).
- [105] D. M. Eigler et E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [106] S.-W. Hla, K.-F. Braun, et K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **67**, R201402 (2003).
- [107] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, et K. Kern, Nature **394**, 451 (1998).
- [108] A. Madhukar, Surf. Sci. **132**, 344 (1983).
- [109] E. Bauer, Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958).
- [110] E. Bauer et H. Poppa, Thin Solid Films **12**, 167 (1972).
- [111] E. Bauer, Appl. Surf. Sci. **11/12**, 479 (1982).
- [112] A. V. Voter et J. D. Doll, J. Chem. Phys. **80**, 5832 (1984).

- [113] K.-D. Shiang, C. M. Wei, et T. T. Tsong, *Surf. Sci.* **301**, 136 (1994).
- [114] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams, et A. F. Voter, *Surf. Sci.* **253**, 334 (1991).
- [115] J. A. Venable, *Phil. Mag.* **17**, 697 (1973).
- [116] G. S. Bales et D. C. Chrzan, *Phys. Rev. B* **50**, 6057 (1994).
- [117] J. A. Venable, G. D. T. Spiller, et M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [118] H. Schlichting et D. Menzel, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2013 (1993).
- [119] K. J. Routledge et M. J. Stowell, *Thin Solid Films* **6**, 407 (1970).
- [120] M. J. Stowell, *Phil. Mag.* **26**, 349 (1972).

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le Laboratoire des Nanostructures en Surface (LNS) dirigé par le Professeur H. Brune, au sein de l'Institut de Physique des Nanostructures (IPN) de la Faculté des Sciences de Base (FSB) à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

J'aimerais remercier mon directeur de thèse, le professeur Harald Brune, qui m'a offert l'opportunité de réaliser ce travail de thèse au sein de son groupe.

Je veux aussi remercier Pietro Gambardella avec qui j'ai travaillé durant ces quatre années et qui a supervisé ce travail. Je tiens à le remercier pour son encadrement, ses compétences théoriques et expérimentales et sa disponibilité.

Je veux remercier toute l'équipe de doctorants et de post-docs adeptes de la pause café à l'Arcadie : Sarah Longwitz, Sylvain Clair, Katharina Franke, Safia Ouazi, Régis Decker, Géraud Moulas, Anne Lehnert et Marta Canas Ventura.

Je tiens aussi à remercier les autres membre du groupe qui ont su contribuer à une atmosphère de travail agréable et détendue : Max Eppel, Philipp Bulushek, Nicolas Weiss, Stéphane Pons et Stefano Rusponi.

Je remercie Sarnjeet Dehsi, Peter Bencock, Marco Veronese, Cesare Grazioli avec qui j'ai partagé un peu de temps sur la ligne ID8 à l'ESRF de Grenoble.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans les compétences de l'équipe technique. Un grand merci à Dédé, Claude Blanc, Philippe Zürcher, Gilles Grandjean, Pascal Cattin, Michel Fazan et Claude Amendola pour la réalisation des pièces mécaniques, aussi compliquées furent elles. Merci à Martial Doy pour son support informatique et à Philippe Cordey et José Grandjean pour leurs prouesses en électronique. Je remercie aussi Françoise Jenny, Florence Choulat, Chantal Roulin, Claire-Lise Bandelier et André Schläfli pour leur support technique et administratif.

Je tiens à remercier particulièrement mes parents, pour leur soutien et leurs encouragements et les possibilités qu'ils m'ont offertes.

Enfin, une attention particulière à Sophie, pour ta patience et ta compréhension, pour tes encouragements, ton soutien, ainsi que pour ton aide et ton travail de relecture.

Curriculum vitæ

Nom : Claude
Prénom : Laurent
Nationalité : Suisse
Commune d'origine : Les Bois (JU)
Date de naissance : 04 août 1975

Etudes :

avril 2001 Diplôme d'Ingénieur Physicien EPFL
Travail de diplôme : *Processus fondamentaux de nucléation du Pd sur une surface de Pt(111)*.
Responsables : Dr. S. Rusponi et Prof. H. Brune

juin 1994 Maturité Fédérale de type C, Gymnase de CESSRIVE (Lausanne)